

Tratamento de Efluentes Resultantes da Exploração de Urânio

CLÁUDIA DERBOVEN SEQUEIRA

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Perfil Sanitária

Orientador Científico
Prof^ª. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

LISBOA
2008

AGRADECIMENTO

Agradeço à minha família e amigos o apoio incondicional e motivação para ir mais além. Aos meus colegas de trabalho, agradeço a disponibilidade para a partilha de conhecimentos. E, acima de tudo, agradeço à Professora Leonor Amaral pela constante motivação, sem a qual não teria chegado até aqui.

RESUMO

Após um século de exploração mineira em Portugal, nomeadamente de componentes radioactivos, como o urânio, rádio, polónio, entre outros, resultaram muitas minas, escombrelas de minério pobre e de estéreis, bacias de rejeitados, eiras de efluentes e lamas resultantes de processos de decantação de efluentes.

Por outro lado, no cenário internacional, aposta-se na produção de energia com recurso à tecnologia nuclear. Esta situação tem vindo a aumentar o valor comercial do urânio e, em Portugal, têm surgido interesses para retomar a exploração mineira deste elemento.

Tanto na componente de reabilitação das áreas mineiras abandonadas, como na vertente de uma futura exploração mineira de urânio, o tratamento dos efluentes resultantes dos processos produtivos assume-se como um elemento determinante. Estes efluentes apresentam-se muitas vezes contaminados com urânio e rádio, no entanto, apresentam também outros subprodutos, representando graves impactes no ambiente em geral e, consequentemente, acarretando problemas de saúde pública.

Neste campo, verifica-se uma grande diversidade de métodos de tratamento para aplicação nos efluentes gerados por esta actividade produtiva. Estes métodos deverão ser aplicados, tendo em consideração as características dos efluentes a tratar, de modo a dar cumprimento aos valores de descarga presentes na legislação.

De um modo geral, aplicam-se métodos de tratamento activos durante o período de produção e, após encerramento e fase de monitorização, são maioritariamente aplicados processos passivos no tratamento do efluente gerado.

Os sistemas de tratamento activos abordados incluem neutralização, precipitação (com cloreto férrico e/ou cloreto de bário), adsorção através de hidróxido de magnésio hidratado, tecnologias de membranas (nanofiltração e osmose inversa), troca iónica. Os sistemas de tratamento passivos recorrem a leitos de macrófitas, barreiras permeáveis reactivas, barreiras biológicas e imobilização.

Muitas vezes verifica-se a necessidade de conjugar mais que uma tecnologia de tratamento para a remoção dos contaminantes do efluente, de modo a cumprir o disposto na legislação.

ABSTRACT

The result of radioactive mining in Portugal during one century, mainly for uranium, radium and polonium, were several abandoned mines, low grade or sterile ore tailings, dump basins, lakes and effluent treatment sludge's.

Internationally, on the other hand, the energy production using nuclear technology as a resource plays an important role. This fact has raised the commercial value of the uranium and, as a consequence, the interest on the exploitation of uranium in Portugal.

In both, remediation of mining areas and uranium production, the treatment of wastewater resulting from a diversity of processes, is of most importance. These effluents are often contaminated with uranium and radium, but also with other subproducts, causing severe impacts on the environmental and, consequently, on public health.

With that purpose, there are several different treatment methods that can be applied to the effluent. These methods should be applied regarding the wastewater composition and the discharge standards to be met.

In general, the active treatment methods are used during production phase and, after closure and monitoring phase, the passive treatments are mostly used.

The active treatment methods include neutralization, precipitation (with iron and/or barium chloride), adsorption through hydrated magnesium hydroxide, membrane technology (nanofiltration or reverse osmosis), ion exchange. The passive treatment methods comprise wetlands, reactive permeable barriers, biological barriers and immobilization.

There is often the need to combine more than one treatment technology to reach the legislated contamination standards.

ÍNDICE

1. ENQUADRAMENTO.....	1
2. OBJECTIVOS	3
3. PRODUÇÃO DE URÂNIO	5
3.1. Introdução	5
3.2. Urânio como matéria-prima	8
3.3. Métodos Produtivos.....	10
3.3.1. Introdução.....	10
3.3.2. Lixiviação em pilha.....	11
3.3.3. Lixiviação in situ.....	12
3.3.4. Lixiviação dos depósitos de minério no local de extracção.....	14
3.3.5. Processamento do minério em instalação fabril.....	14
3.4. Transferência de Urânio para o Ambiente	18
4. CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA DOS EFLUENTES	21
5. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DISPONÍVEIS	23
5.1. Introdução	23
5.2. Sistemas de Tratamento Activos.....	24
5.2.1. Neutralização	24
5.2.2. Precipitação com cloreto férrico.....	26
5.2.3. Precipitação com cloreto de bário	27
5.2.4. Adsorção através de hidróxido de manganésio hidratado através de arejamento.....	30
5.2.6. Troca Iónica.....	39
5.3. Sistemas de Tratamento Passivos.....	40
5.3.1. Lagoas de Macrófitas.....	40
5.3.2. Barreiras permeáveis reactivas.....	43
5.3.3. Barreiras biológicas.....	45
6. ANÁLISE SUMÁRIA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO.....	49
7. CONCLUSÕES	55

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – CRONOLOGIA DA EXPLORAÇÃO MINEIRA EM PORTUGAL NO SÉCULO XX E ACONTECIMENTOS IMPORTANTES INTERNACIONAIS.	6
TABELA 2 – EXEMPLOS DE LIMITES DE CONCENTRAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS PRESENTES EM EFLUENTES DE MINAS OU INSTALAÇÕES FABRIS DE PRODUÇÃO DE URÂNIO, PARA DIFERENTES PAÍSES.	8
TABELA 3 – DISTRIBUIÇÃO MUNDIAL DE JAZIDAS DE URÂNIO E RESPECTIVA ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO RELATIVAMENTE AO VALOR TOTAL PRODUZIDO ATÉ 1999.	9
TABELA 4 – PERÍODO DE TEMPO DE DEGRADAÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS, EM MEIA-VIDA.	19
TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE SUBMETIDO A PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
TABELA 6 – ANÁLISE SUCINTA DAS TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO ABORDADAS.	50

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DA APLICAÇÃO DE UM PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO SOBRE UMA PILHA DE MINÉRIO E ETAPAS POSTERIORES DE RECUPERAÇÃO DO METAL EM SOLUÇÃO.....	11
FIGURA 2 – ESQUEMA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO IN SITU.....	13
FIGURA 3 – ESQUEMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE URÂNIO ATRAVÉS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA	17
FIGURA 4 – COMPARAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL COM O PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO COM LAMAS DE ALTA DENSIDADE	25
FIGURA 5 – DIAGRAMA DE PROCESSO DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE EFLUENTE ÁCIDO DE URÂNIO, ATRAVÉS DE CLORETO DE BÁRIO	29
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO FUNCIONAMENTO DE UMA MEMBRANA.....	32
FIGURA 7 – PROCESSOS DE MEMBRANAS, TIPO E DIMENSÃO DAS MOLÉCULAS E/OU PARTÍCULAS SEPARADAS E CONDIÇÕES DE PRESSÃO DE FUNCIONAMENTO.....	34
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DIFERENÇA DE PERMEABILIDADE ENTRE AS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA.	35
FIGURA 9 – MÓDULOS DE MEMBRANAS DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA.....	36
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA LAGOA DE MACRÓFITAS.....	40
FIGURA 11 – CONSTRUÇÃO DE UM LEITO DE MACRÓFITAS PARA ESCOAMENTO SUBSUPERFICIAL.....	41
FIGURA 12 – FOTOGRAFIA DAS ESPÉCIES VEGETAIS <i>ELEOCHARIS</i> E <i>NYMPHYA SP</i> , UTILIZADAS EM SISTEMAS DE PLANTAS AQUÁTICAS.	41
FIGURA 13 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO FUNCIONAMENTO DE UM SISTEMA DE BARREIRAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA SUBSUPERFICIAL.....	45
FIGURA 14 – ESQUEMA DA CONSTRUÇÃO E MODO DE OPERAÇÃO DE UMA BARREIRA BIOLÓGICA.....	46

1. ENQUADRAMENTO

Os efluentes resultantes de um século de exploração mineira em Portugal, nomeadamente de componentes radioactivos, como o urânio, rádio, polónio, entre outros, representam um grave problema com repercussões na envolvente destas áreas mineiras. No entanto, de acordo com as características das rochas e os processos de extracção do minério, estas jazidas podem apresentar uma diversidade de outros elementos, não radionuclídeos, como ácido sulfúrico, cloretos, amónia, manganésio, ferro, nitratos, cobre, vanádio, etc.

Como resultado desta actividade encontram-se muitas minas, escombreyas de minério pobre e de estéreis, bacias de rejeitados, eiras de efluentes e lamas resultantes de processos de decantação de efluentes.

Todas estas situações causam impactes importantes no solo, recursos hídricos, ar, paisagem ou seja no ambiente em geral e, conseqüentemente, acarretam problemas de saúde pública.

De acordo com a Lei de Bases do Ambiente, a recuperação de áreas degradadas no território nacional é um dever fundamental do Estado. O Decreto-Lei n.º 198-A/2001, de 6 de Julho, estabeleceu o regime jurídico da concessão do exercício da actividade de recuperação ambiental das áreas mineiras degradadas, tendo atribuído à Exmin – Companhia de Indústria e Serviços Mineiros e Ambientais, S.A. o exclusivo daquele serviço público. No ano de 2005 a EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. incorporou a Exmin, sendo responsável, em pouco mais de um ano, pela abertura de diversos concursos para reabilitação de diversas áreas mineiras no País, algumas delas já a decorrer.

No panorama nacional foram exploradas cerca de 62 minas de urânio, nos concelhos de Coimbra, Guarda, Viseu e Castelo Branco, tendo esta actividade cessado totalmente no ano de 2001. No entanto, devido à escalada de preços do urânio nos últimos tempos, verificou-se um interesse no ressurgimento desta actividade mineira, no último ano, esse interesse incidiu nomeadamente no jazigo de Nisa, Distrito de Portalegre. Este jazigo representa o maior inexplorado alguma vez descoberto no território nacional, representando 60% do potencial do Alto Alentejo. Como tal, tem sido objecto de interesse por alguns investidores estrangeiros.

Tanto na componente de reabilitação das áreas mineiras abandonadas, como na vertente de uma futura exploração mineira de urânio, o tratamento dos efluentes resultantes dos processos aí decorrentes assume-se como um elemento determinante.

Neste campo, verifica-se uma grande diversidade de métodos de tratamento para aplicação nos efluentes gerados por esta actividade produtiva. Estes métodos deverão ser aplicados, tendo em consideração as características dos efluentes a tratar, de modo a dar cumprimento aos valores de descarga presentes na legislação.

As metodologias aplicadas à gestão dos efluentes do processo produtivo de urânio, ainda não se encontram estabilizadas, verificando-se actualmente o desenvolvimento de inúmeros estudos, nomeadamente em organismos internacionais ligados à produção de energia nuclear, de modo a tornar os processo de gestão e tratamento o mais eficientes possíveis, tanto a nível de cumprimento de descargas, como a nível económico.

2. OBJECTIVOS

Tendo em consideração a situação em Portugal do sector mineiro, tanto no que diz respeito a áreas mineiras abandonadas como numa eventual futura exploração de urânio, torna-se importante abordar o assunto do tratamento dos efluentes daí resultantes.

A Agência Internacional de Energia Atómica (IAEA), sediada na Áustria, é um dos principais investigadores nesta área, tendo já diversas publicações sobre o tratamento dos efluentes decorrentes da produção de urânio, com grande actividade na última década.

No entanto, nesta e noutras entidades, verifica-se a dispersão de informação relativamente a esta matéria, sendo que, se pretende, com esta dissertação, apresentar os processos aplicados na indústria de produção de urânio e os fluxos de efluentes associados e dar um contributo para a boa compreensão dos diversos tipos de tratamento a aplicar a esses efluentes que, para além de urânio, contêm outros subprodutos. Será ainda efectuada uma análise das suas vantagens e desvantagens, produtos envolvidos, bem como a eventual reutilização da água tratada.

3. Produção de Urânio

3.1. Introdução

A exploração de urânio no século XX assistiu a três épocas distintas em termos de objectivos. A primeira grande corrida a este minério deu-se durante a Segunda Guerra Mundial até aos anos 60, com objectivo de produção de armamento de acordo com a estratégia militar desenvolvida.

Já no final desta época foi igualmente reconhecido o potencial da energia nuclear para fins pacíficos e utilização quotidiana face a outros produtos, ocorrendo uma segunda corrida ao urânio até ao início dos anos 70, já orientada através das forças de mercado e mercado mundial de matérias-primas.

A última época de exploração de urânio começa em meados dos anos 70, coincidindo com o início da consciencialização ambiental do impacto negativo da indústria, em geral, no ambiente. Assim, em diversos países produtores de urânio, foram desenvolvidas normas de protecção ambiental, estudos de impacte ambiental para as principais operações mineiras, nomeadamente no Canadá, Estados Unidos da América, Austrália e, já na década de 80, na Alemanha e Brasil. A Agência Internacional de Energia Atómica (IAEA), criada em 1957, integrada na Organização das Nações Unidas (ONU), também desenvolveu na década de 80 as suas próprias normas e regulamentos de segurança e protecção ambiental.

Ao mesmo tempo que foram desenvolvidos mais estudos e o conhecimento dos riscos para saúde pública do combustível nuclear aumentou, também aumentou a preocupação com os possíveis impactes negativos no ambiente natural tanto dos novos projectos de exploração como das minas já em exploração há vários anos.

De salientar que a abordagem genérica acima descrita não ocorreu do mesmo modo em todos os países produtores de urânio, pelo que na Tabela 1 apresenta-se um cronograma da exploração mineira em Portugal no século XX, assinalando igualmente as datas de importantes acontecimentos internacionais.

Tabela 1 – Cronologia da exploração mineira em Portugal no Século XX e acontecimentos importantes internacionais. (adaptado de Matos e Burrows, 2001)

Ano	Factos
1907	Primeira descoberta de jazidas em Portugal
1909	Primeira concessão mineira a uma empresa
1911	Instalação da primeira oficina de tratamento e concentração de minérios de urânio do Barracão (junto à Estação do Sabugal – Linha da Beira Baixa)
1912	Criação da Sociedade Urânio-Rádio
1913	Início da Exploração do jazigo de urânio da Urgeiriça
1914	Início da Exploração da Mina do Alto da Várzea
1925	Encerramento da oficina do Barracão
1928	Criação da Companhia Portuguesa de Rádio, Lda.
1941	A Companhia Portuguesa de Rádio começa a interessar-se pelo U_3O_8
1944	A Companhia Portuguesa de Rádio inicia a prospecção e pesquisa de minérios de urânio e termina a produção de rádio
1945	Primeira explosão nuclear, demonstra o potencial bélico da cisão nuclear
1949	Acordo luso-britânico sobre a exportação de minérios de urânio
1950-1951	Remodelação das instalações de tratamento químico de minérios de urânio da Urgeiriça
1951	Alimentação de 4 lâmpadas eléctricas a partir de um reactor nuclear experimental
1951	Início da produção de concentrados de minérios de urânio da Mina da Urgeiriça pelo processo de lixiviação, a frio, pelo ácido sulfúrico e de precipitação pela magnésio
1952	Início da exportação de urânio para os EUA
1954	Criação da Junta de Energia Nuclear
1955	Lançamento da Junta de Energia Nuclear do Programa de Prospecção de minérios de urânio da Metrópole.
1956	Lançamento da Junta de Energia Nuclear do Programa de Prospecção de minérios de urânio de Angola e Moçambique.
1962	Interrupção da actividade privada no sector de exploração de minérios de urânio. Os bens, concessão e direitos da Companhia Portuguesa de Rádio são transferidos para o Estado.
1977	Criação da Empresa Nacional de Urânio, ENU-E.P.
1990	Criação da Empresa Nacional de Urânio, ENU-S.A.
2001	Criação da Exmin, S.A.
2005	Integração da Exmin na EDM, S.A.

De acordo com Carvalho *et al.* (2004), foram exploradas sessenta minas em Portugal com o objectivo de recuperação de minérios radioactivos. Na grande maioria, estas minas localizam-se nos distritos de Viseu, Guarda e Coimbra. Muitas destas minas eram relativamente pequenas e foram exploradas a céu aberto, sendo que apenas algumas das maiores eram minas subterrâneas ou conjugando este método com a exploração a céu aberto.

Ainda de acordo com o mesmo autor, as maiores explorações, nomeadamente Urgeiriça, Bica, Quinta do Bispo, Cunha das Fontes e Castelejo, todas localizadas no distrito da Guarda, acolhiam os minérios trazidos das explorações mais pequenas, onde existiam infra-estruturas associadas para a separação de urânio, sendo armazenados como óxidos de urânio (U_3O_8). Estima-se que tenham sido produzidas nestas instalações cerca de 4000 toneladas de urânio.

Em Portugal, a Lei de Bases do Ambiente, datada de 1987, já prevê a recuperação de áreas degradadas no território nacional como um dever fundamental do Estado. No entanto, apenas em 2001 foi criada a Exmin – Companhia de Indústria e Serviços Mineiros e Ambientais, S.A, no sentido de promover a recuperação ambiental das áreas mineiras nacionais degradadas. Em 2005, a Exmin foi incorporada pela EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. e em 2006 foram levados a cabo diversos concursos no âmbito da reabilitação das minas de urânio em Portugal, estando já a decorrer a Reabilitação da Área Mineira da Urgeiriça.

No que se refere à descarga de efluentes, a nível nacional, a legislação a cumprir será o Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto. No entanto, não se prevêem valores limite para a concentração dos parâmetros urânio e rádio na descarga de efluentes. No entanto, no Anexo XIX, este parâmetro pertence à lista II de substâncias que têm um efeito prejudicial no meio aquático, que pode, todavia, ser limitado a uma certa zona e que depende das águas de recepção e da respectiva localização.

É, ainda de salientar que, no Anexo VI do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, referente à qualidade da água para consumo humano, estão definidos os valores máximos recomendados para parâmetros radiológicos, sendo, no caso da actividade parcial, 0,1 Bq/l e, em caso de actividade total, 1,0 Bq/l.

De acordo com IAEA e OECD Nuclear Energy Agency (2002), diversos países definem normas de descarga para as águas residuais provenientes de minas ou instalações fabris de produção de urânio, nomeadamente no que diz respeito a radionuclídeos.

Na Tabela 2 apresentam-se alguns exemplos de valores máximos admissíveis de descarga destes parâmetros.

Tabela 2 – Exemplos de limites de concentração de alguns parâmetros presentes em efluentes de minas ou instalações fabris de produção de urânio, para diferentes países.

(adaptado de IAEA e OECD Nuclear Agency, 2002)

País	U	²²⁶ Ra	Pb	Zn	Cu	Ni	As	SO ₄	Cl	pH
	mg/l	Bq/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	-
República Checa	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,15	0,1	300	350	6-9
França	1,8	0,37					0,1	2000		6,5-9
Alemanha	0,2-0,5	0,2-0,4					0,1-0,3	2500 - 7500	1000 - 1500	6,5-8,5
Espanha			0,2	3	0,2	2	0,5	2000	2000	5,5-9,5
EUA		0,18	0,015	5	1,		0,05	250	250	6,5-8,5
Portugal			1		1	2	1	2000		6-9

Importa, a este ponto, salientar que a unidade que define a actividade de uma quantidade de material radioactivo é o Becquerel (Bq), traduzindo o decaimento de um núcleo por segundo, equivalendo, assim, s⁻¹.

3.2. Urânio como matéria-prima

O urânio actualmente apresenta uma cotação no mercado de \$64,50/lb de U₃O₈ (valores tabelados pela Ux Consulting Company, LLC (UxC) para 1 de Setembro de 2008).

De acordo com a UxC, uma das duas entidades que indica o preço de urânio de acordo com a procura no mercado, no final do ano de 2007, verificou-se um grande aumento do valor desta matéria-prima para um valor próximo dos \$95/lb de U₃O₈. Este período foi seguido de outro de declínio deste valor para próximo dos \$55/lb de U₃O₈, em meados de Junho de 2008. Desde essa altura que se tem assistido a um aumento gradual do valor desta matéria-prima.

A sua valorização prende-se essencialmente com a sua utilização como combustível nuclear em centrais de produção de energia eléctrica e também para a fabricação de armas nucleares, apesar de ser também utilizado em corantes para esmaltes em cerâmica ou vidro, mas em menor escala.

No entanto, é de facto, a sua utilização para a produção de energia nuclear que o torna valioso e, também, polémico.

A IAEA mantém na sua base de dados 582 locais onde existem minérios de urânio, distribuídos por 49 países, estimando-se uma produção cumulativa total até ao ano de 1999 de 1.966.900 toneladas.

Assim, na Tabela 3, apresentam-se os valores percentuais da distribuição mundial de jazidas de urânio e a sua importância na produção mundial até 1999.

Tabela 3 – Distribuição mundial de jazidas de urânio e respectiva estimativa de produção relativamente ao valor total produzido até 1999. (adaptado de IAEA, 2003)

Região	Distribuição das jazidas de urânio	Percentagem de produção de urânio
Europa	25,1%	28,2%
América do Norte	29%	33,1%
Ásia	19,2%	13,5%
Austrália	6%	3,1%
África	10%	17,1%
América do Sul	3%	0,2%
Federação Russa	5%	4,8%

Actualmente, prevê-se a construção de 27 novas instalações de produção de energia nuclear em todo o mundo. Em Portugal, de momento, aposta-se na produção de energia eléctrica através de energias renováveis, em detrimento da energia nuclear. De qualquer modo, como já foi referido no capítulo 1 existe um crescente interesse de investimento estrangeiro em Portugal nas jazidas de Nisa, para produção de urânio.

3.3. Métodos Produtivos

3.3.1. Introdução

A exploração da mina é efectuada de acordo com as características morfológicas do local ou da rocha que incorpora o minério. Deste modo, a exploração do minério pode recorrer aos diferentes métodos, exploração a céu aberto, subterrânea ou combinando os dois métodos.

O processo de obtenção do urânio a partir do minério explorado pode ser efectuado de diversas formas e através de diferentes produtos. E, ainda, poderá ser efectuado sem recurso a uma exploração efectiva do minério, no caso da lixiviação *in situ*. Este tipo de produção de urânio é aplicado quando o minério não se encontra tão superficialmente, tornando pouco viável, técnica e economicamente, qualquer outro método de exploração.

No caso de uma efectiva exploração de minério para posterior obtenção de urânio, este poderá ser encaminhado para uma instalação fabril onde ocorre o processo de lixiviação ou, então, o processo de lixiviação será efectuado no local da exploração, com recurso à construção de um leito devidamente impermeabilizado, onde é empilhado o minério e posteriormente aplicado o lixiviante.

A lixiviação pode ocorrer por via ácida ou básica, sendo que normalmente são escolhidos o ácido sulfúrico ou carbonato, respectivamente, sendo que a utilização da via ácida em rochas calcárias é desaconselhada, devido ao consumo excessivo de reagente. No entanto, poderão também ser utilizadas bactérias, como é o caso da biolixiviação. Este processo, de custos baixos, tanto a nível económico como ambiental, é aplicado, geralmente a minérios pobres ou a resíduos provenientes da obtenção de outros metais.

Independentemente do método de lixiviação utilizado, após este processo, a solução de lixiviação será sujeita a extracção de solvente, *stripping* e evaporação, para a remoção do urânio.

Durante o século XX, foi muito utilizado o método de lixiviação de depósitos de minério no local de extracção com recurso a ácido sulfúrico, sem recurso a qualquer contenção de

modo a prevenir contaminação dos solos, aquíferos e águas superficiais na sua área de influência. Este método, actualmente já abandonado, é, no entanto, responsável pela contaminação das zonas adjacentes a áreas mineiras já encerradas, pelo que a sua remediação é urgente.

3.3.2. Lixiviação em pilha

No processo de lixiviação em pilha, o minério é empilhado e o lixiviante é pulverizado no topo, de modo a que este percole por toda pilha, solubilizando os metais contidos no minério. Para que tal seja possível, o local deverá ser ligeiramente inclinado e coberto com uma tela plástica impermeável, ou mesmo asfaltado, após forte compactação do solo. Este local drena para uma lagoa, possibilitando, assim, a recolha do lixiviado, que posteriormente é encaminhado para as restantes fases de recuperação de urânio, ou outro metal que possa ter interesse económico.

A Figura 1 representa esquematicamente o processo de lixiviação de uma pilha de minério, com as restantes etapas de recuperação de urânio.

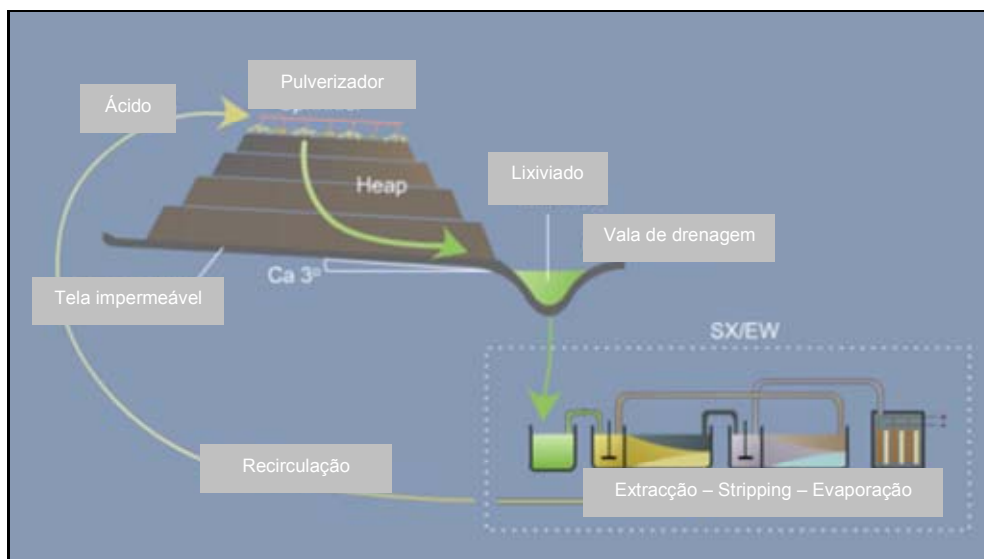
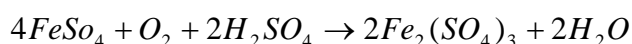


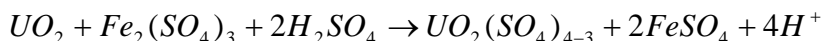
Figura 1 – Esquema da aplicação de um processo de lixiviação sobre uma pilha de minério e etapas posteriores de recuperação do metal em solução (adaptado de <http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php>).

Este processo pode também estar associado à utilização de bactérias como lixiviante, num método denominado de biolixiviação. Este método é utilizado, essencialmente, para recuperação de metais de minérios pobres, com custos mais baixos do que as técnicas convencionais e com um custo ambiental, também, mais baixo.

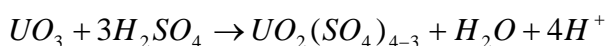
De acordo com Devasia e Natarajan, na biolixiviação de minérios para obtenção de urânio é utilizado o método indirecto, com a aplicação da bactéria *Acidithiobacillus Ferroxidans*, que serve de intermediário na reacção:



O sulfato férrico obtido é, assim, um oxidante forte com capacidade de dissolução de uma grande variedade de minerais de sulfatos de metais, como no caso do urânio:



O enxofre, gerado pela lixiviação indirecta, é convertido pela bactéria em ácido sulfúrico: $2S^0 + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$, mantendo, deste modo, o pH de modo a favorecer o crescimento das bactérias, completando também, por outro lado, a seguinte equação:



3.3.3. Lixiviação *in situ*

O processo de lixiviação *in situ* permite remoção de urânio do subsolo, sendo utilizado em locais de prospecção de minério pobre, onde a sua recuperação não seria economicamente viável através dos métodos acima descritos.

De acordo com a IAEA (2005), a lixiviação *in situ* é caracterizada pela remoção de urânio de um arenito, através de soluções químicas e a recuperação do urânio extraído à superfície. Este processo é efectuado com recurso à injeção do líquido lixiviante na zona onde se localiza o minério, por baixo do lençol freático, permitindo a oxidação, complexação e mobilização do urânio. A solução com o urânio é, assim, recolhida em

poços, de onde é bombeada para a superfície para o processamento final de recuperação do urânio.

A lixiviação *in situ* envolve a extração do minério do local onde se encontra o seu depósito natural, de modo a que esta actividade tenha o mínimo impacte nas condições naturais da superfície ou sub-superfície do solo. Em comparação com métodos que envolvem escavação, este é um processo que origina muito menos resíduos e efluentes para tratamento e, como tal, menor impacto ambiental, desde que seja convenientemente planeado, operado e encerrado de acordo com as melhores práticas.

Neste sentido, este processo tem a condicionante de apenas se poder utilizar nos casos em que os depósitos de urânio estão localizados num aquífero em rocha permeável (arenito), confinado em rocha impermeável, assegurando um eficiente controlo hidrológico da solução lixiviante durante a operação e facilitando a recuperação da qualidade da água subterrânea no período de encerramento.

Na Figura 2 pode observar-se um esquema do processo de lixiviação *in situ*.

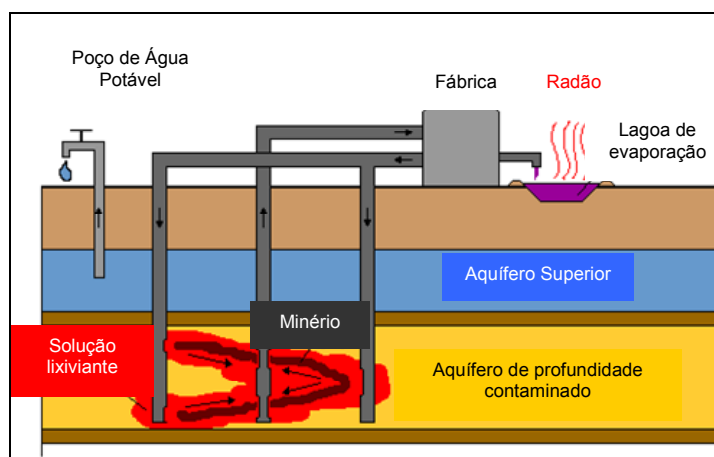


Figura 2 – Esquema do processo de lixiviação *in situ*. (adaptado de <http://www.wise-uranium.org/uwai.html>)

Este processo poderá, apesar das restrições à sua aplicação, ser pouco controlado, sendo o maior risco a fuga do líquido lixiviante através dos depósitos de minério, possibilitando a contaminação da água superficial e solo, mas também de águas subterrâneas adjacentes.

3.3.4. Lixiviação dos depósitos de minério no local de extracção

Durante a exploração mineira no decurso do século XX, um dos métodos mais utilizados de exploração de minério foi a lixiviação do minério no próprio local de exploração da mina, de um modo muito semelhante ao processo de lixiviação em pilha, no entanto sem recurso a condições controladas.

Assim, verificou-se durante muito tempo a lixiviação, em geral com recurso a ácido sulfúrico, do minério directamente no local dos seus depósitos, para posterior recolha desta solução, para extracção do urânio.

Verifica-se que a falta de condições controladas e o abandono de algumas áreas mineiras sem um encerramento que permite a sua recuperação ambiental, origina processos de lixiviação natural devido à exposição aos elementos das rochas. Por exemplo, se o minério incluir na sua constituição pirite mineral (FeS_2), poderá ocorrer uma biolixiviação (ver capítulo 3.3.2), decorrente da produção bacteriológica de ácido sulfúrico através da presença de água e oxigénio, resultando na lixiviação de urânio e outros contaminantes durante séculos e possivelmente originando contaminação de água superficial, solo e aquíferos.

Esta situação é, assim, particularmente importante e urgente de ser controlada principalmente nas áreas mineiras já encerradas, uma vez que este processo actualmente foi abandonado e substituído pelos outros acima descritos.

3.3.5. Processamento do minério em instalação fabril

Após a exploração do minério através de minas a céu aberto ou subterrâneas, este material é encaminhado para as instalações de processamento com o objectivo de, daí, extrair urânio. Normalmente estas fábricas estão localizadas perto da zona de exploração mineira, de modo a minimizar custos de transporte, tornando a produção mais rentável.

O processo de remoção de urânio do minério explorado é através de lixiviação, mais comumente através de ácido sulfúrico, no entanto também pode ser utilizado um processo alcalino, sendo esta a principal diferença entre as diversas instalações fabris.

A seguir descreve-se o processo de extracção de urânio, por via ácida, realizado na Instalação de White Mesa (Utah, EUA) com exemplo.

O processo começa com a pesagem e descarga do minério em pequenas pilhas onde são recolhidas amostras para determinação do teor de humidade. De seguida o material é esmagado até cerca de 1% do seu tamanho inicial, sendo este processo completado em quatro estágios, após o qual o minério é misturado com água. A lama ou mistura apresenta cerca de 50% de sólidos e 50% de água.

Esta mistura é sujeita a uma pré-lixiviação, com a adição de um ácido forte, de modo a neutralizar o excesso de acidez do segundo estágio de lixiviação do minério bruto, como se poderá perceber mais à frente. Esta mistura é, então encaminhada para espessamento, onde é adicionado um floculante, de modo a promover a separação sólido-líquido. A fase líquida é encaminhada para um clarificador e depois filtrada. Os sólidos removidos sofrem uma segunda lixiviação, com adição de ácido, calor e um oxidante, cloreto de sódio) com um tempo de retenção de 24 horas. Após este período o minério é sujeito a lavagem e nova separação sólido-líquido, através do circuito de decantação em contracorrente. Neste circuito a mistura passa por sete espessadores que vão lavar os sólidos lixiviados da sua componente líquida portadora de urânio, adicionando água ou uma solução estéril aos sólidos em contracorrente.

Com este método, do primeiro ao último espessador, o urânio vai sendo removido dos sólidos, ficando assim livres até cerca de 99% de urânio solúvel, sendo então, encaminhados para as escombreyras.

O clarificado do espessador n.º 1 é encaminhado para o circuito de pré-lixiviação e para o espessador de pré-lixiviação e posteriormente para o decantador, conferindo um espessamento adicional para remoção dos sólidos suspensos, antes de se avançar com a extracção do solvente.

Após a clarificação, a solução é filtrada em carvão de modo a assegurar a remoção das partículas sólidas.

Para a remoção selectiva do urânio da solução aquosa ácida utiliza-se o método de extracção do solvente através de troca iónica, deixando em solução os metais

indesejáveis. O urânio é concentrado através da adição de querosene ao longo do circuito. Assim, a solução aquosa ácida de urânio é encaminhada para o misturador/decantador onde se mistura com o querosene, sendo o urânio, então, transferido da solução aquosa para a fase solvente orgânica.

Depois da mistura, a parte orgânica e aquosa são separadas, atendendo a que a querosene flutua.

Ocorrem neste processo quatro estágios de extracção, em que as soluções aquosas e orgânicas seguem continuamente e em contracorrente uma da outra. Deste modo, a componente orgânica passa a conter o urânio, sendo nesta fase encaminhada para o circuito de *stripping*.

De salientar, que a solução aquosa contém outros metais para além do urânio, sendo que muitos poderão ser removidos também por extracção de solvente, aplicada nesta fase, se o seu valor comercial o justificar. Caso não sejam aproveitados, esta solução poderá ser incluída no espessador do circuito de contracorrente de modo a ser aproveitado ainda o urânio remanescente ou encaminhada para tratamento.

Na fase de *stripping* é adicionada água com cloreto de sódio acidificada na proporção de 1:10 à solução orgânica. Deste modo, esta solução sai do processo com cerca de 40 vezes a concentração de urânio, em comparação com a solução aquosa do circuito de extracção.

A solução orgânica, já livre de urânio, não constitui um efluente pois é integrada novamente no circuito de extracção.

A solução com o urânio é então enviada para o circuito de precipitação e com a adição de amónia, ar e calor, o urânio fica insolúvel na solução. A solução é então encaminhada para um espessador, onde as partículas sólidas vão estabilizando e geram-se lamas com cerca de 50% de sólidos. A recuperação é efectuada a partir de dois estágios de centrifugação, sendo posteriormente sujeito a secagem, onde é desidratado e as impurezas dos produtos são queimadas.

Na Figura 3 apresenta-se, de forma esquemática, o processo de produção de urânio acima descrito.

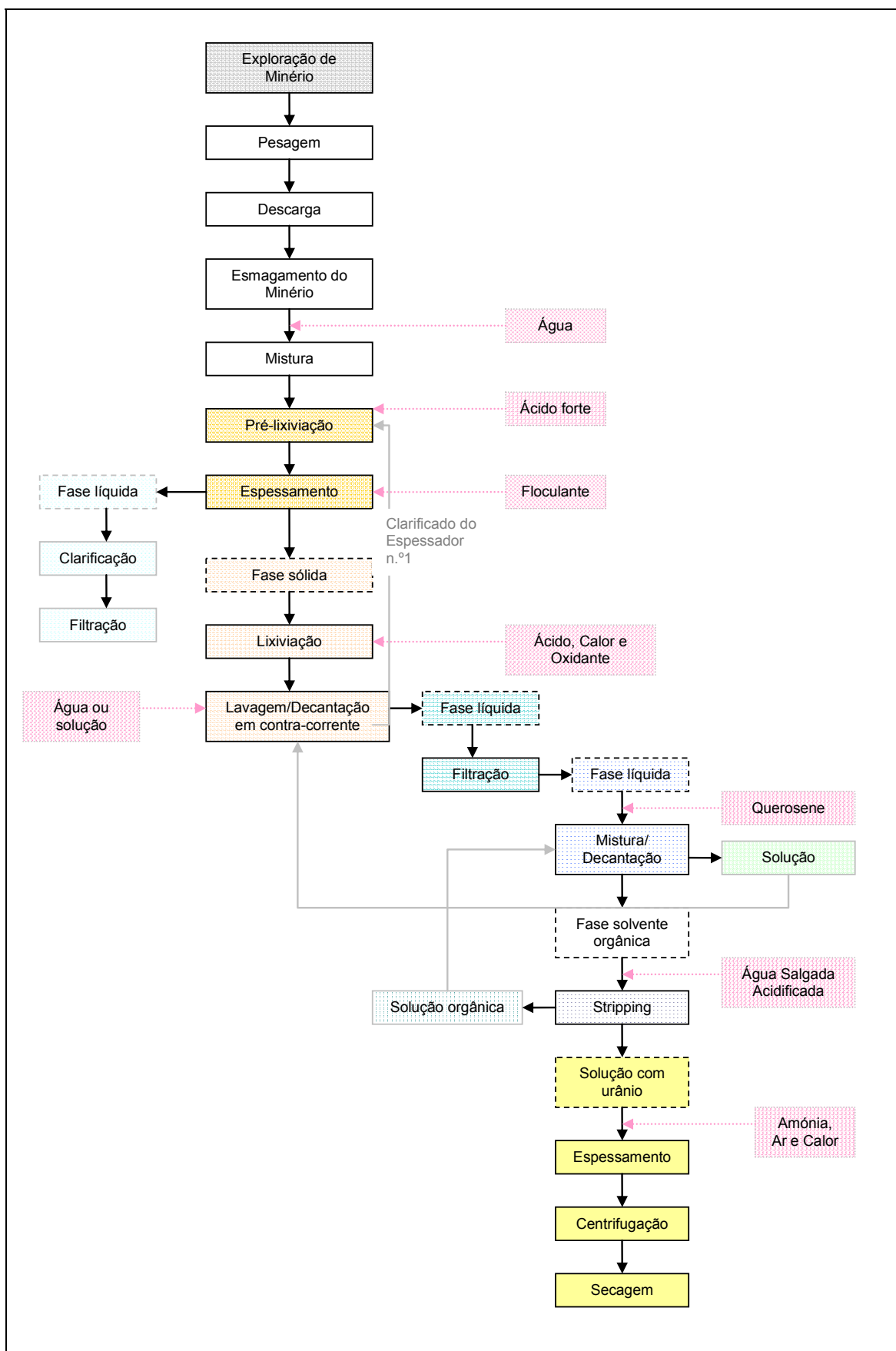


Figura 3 – Esquema do processo de produção de urânio através de lixiviação ácida

Em muitas instalações, e na acima referenciada não é exceção, os resíduos sólidos e líquidos são depositados em lagoas artificiais, sob a forma de areias lixivantes e soluções estéreis, que são também depósito de escombros da mina em exploração. Daí os efluentes são bombeados para uma lagoa de evaporação para a secagem das areias.

No entanto, este processo requer tempo e espaço, pelo que poderá não ser viável em muitas situações.

3.4. Transferência de Urânio para o Ambiente

Qualquer um dos tipos de exploração mineira, a céu aberto ou subterrânea, acarreta impactes negativos para o ambiente, sendo alguns comuns a ambas tipologias, nomeadamente através do colapso ou exposição aos elementos naturais.

De acordo com a Agencia Internacional de Energia Atómica, as escombrelas de produção de urânio são especialmente preocupantes em termos ambientais porque mantêm grande parte da radioactividade do minério daí retirado, sendo persistente ao longo do tempo, para além de conterem uma grande diversidade de metais pesados e outros compostos biotóxicos, podendo igualmente conter sulfuretos que, sujeitos a oxidação, podem desencadear drenagem acida da mina.

A consistência das escombrelas poderá variar de granular a lamacenta, estando sujeita a fenómenos de lixiviação, erosão ou colapso. O método de deposição superficial, comumente utilizado, expõe uma grande área aos elementos naturais, aumentando o risco de libertação de radiação, poeiras radioactivas e geoquimicamente tóxicas e interacção com sistemas aquáticos superficiais.

Na Tabela 4 pode observar-se o período de tempo que leva um elemento radioactivo a reduzir para metade a sua actividade inicial. Esta medida é denominada meia-vida de um elemento.

Tabela 4 – Período de tempo de degradação dos radionuclídeos, em meia-vida. (adaptado de IAEA(2003))

²³⁸ U			²³⁵ U		
Nuclídeo	Meia-Vida	Unidade	Nuclídeo	Meia-Vida	Unidade
²³⁸ U	4,468x10 ⁹	anos	²³⁵ U	703,8x10 ⁶	anos
²³⁴ Th	24,1	dias	²³¹ Th	25,52	horas
^{234m} Pa	1,17	minutos	²³¹ Pa	32 760	anos
²³⁴ U	244 500	anos	²²⁷ Ac	21,773	anos
²³⁰ Th	77 000	anos	²²⁷ Th	18,718	dias
²⁶ Ra	1 600	anos	²²³ Ra	11,434	dias
²²² Rn	3,8235	dias	²¹⁹ Rn	3,96	segundos
²¹⁸ Po	3,05	minutos	²¹⁵ Po	778	µseg
²¹⁴ Pb	26,8	minutos	²¹¹ Pb	36,1	minutos
²¹⁴ Bi	19,9	minutos	²¹¹ Bi	2,13	minutos
²¹⁴ Po	63,7	µseg	²⁰⁷ Tl	4,77	minutos
²¹⁰ Pb	22,26	anos	²⁰⁷ Pb	estável	-
²¹⁰ Bi	5,013	dias			
²¹⁰ Po	138,378	dias			
²⁰⁶ Pb	estável	-			

Saliente-se que se estima que sejam necessárias 10 meias-vidas, em média, para que os elementos passem a atingir um valor insignificante, não permitindo a distinção das suas radiações das do ambiente.

Observando-se a Tabela 4, verifica-se que muitos dos elementos radioactivos permanecem com grande actividade durante muitos anos, provocando através da sua contaminação em ambientes naturais, risco de degradação, reduzida biodiversidade, viabilidade de ecossistemas, estética, utilização pública e disponibilidade de terrenos.

4. CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA DOS EFLUENTES

No seguimento de investigações efectuadas em áreas mineiras abandonadas, Nero *et al* (2004) concluiu que a produção de minério permitiu obter concentrados com cerca de 80% de U^3O^8 , sendo que os resíduos resultantes dessa produção incluem, para além de pequenas quantidades de urânio, quantidades significativas de outros radionuclídeos. Estes resíduos poderão igualmente incluir diversas quantidades de outros elementos, como os que foram utilizados nas operações de produção ou no tratamento final dos resíduos, assim como os elementos associados à mineralogia do jazigo. No primeiro grupo estão incluídos ácido sulfúrico, sulfatos, cloretos, carbonatos, nitratos, amónia, hidróxido de cálcio, manganês e solventes orgânicos, enquanto os elementos associados com a componente mineralógica são ferro, cobre, vanádio e arsénio, entre outros.

A Empresa Nacional de Desenvolvimento Mineiro (EDM) efectuou diversos estudos nas áreas de minérios radioactivos, EDM (2003), nomeadamente na área mineira da Urgeiriça, para caracterização dos efluentes produzidos.

De acordo com esse estudo, a área mineira da Urgeiriça, actualmente a sofrer obras de reabilitação promovendo a sua selagem e tratamento de águas residuais, apresentava duas situações com carências de tratamento, por um lado as águas ácidas na zona onde existiu exploração a céu aberto e subterrânea, em que se verificaram processos de lixiviação, por outro, escorrências superficiais e infiltrações de águas ácidas resultantes da lixiviação efectuada pelas águas pluviais sobre as escombreyas de lixiviação, barragens de rejeitados e depósitos de lamas.

Ambos os efluentes foram sujeitos a campanhas de amostragem com a realização das respectivas análises a diversos parâmetros e comparados com os valores máximos admissíveis (VMA) e valores máximos recomendados (VMR) para águas para rega, de acordo com o Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto. É de salientar que na referida legislação não estão definidos limites para o rádio e urânio.

Assim, no efluente do interior da mina foram detectados os seguintes constituintes U, ^{226}Ra , ambos radioactivos, e Br, Cl, F, SO_4 , As, B, Ca, Fe, Mn, Ni, K, Na e Zn e no efluente da escombreyas foram detectados os mesmos constituintes à excepção do ^{226}Ra , e ainda mais Al, Be, Ce e com variação sazonal B e Ba.

5. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DISPONÍVEIS

5.1. Introdução

De acordo com a IAEA (2004), tendo em consideração a diversidade dos ambientes de exploração e produção e potencial de contaminação dos elementos e compostos, apenas uma tecnologia de tratamento poderá não ser suficiente na remoção dos diversos contaminantes. De um modo geral, aplicam-se métodos de tratamento activos durante o período de produção e, após encerramento e fase de monitorização, são maioritariamente aplicados processos passivos no tratamento do efluente gerado.

O tratamento de grandes caudais de água contaminada ($> 50 \text{ m}^3/\text{h}$) é, actualmente, efectuado com recurso a processos químicos convencionais. Para caudais menores, são utilizados processos menos tecnológicos, de menor manutenção, como é o caso dos tratamentos passivos (IAEA e OECD Nuclear Energy Agency, 2002).

No caso da área mineira da Urgeiriça, já referenciado no capítulo 4, promove-se a junção dos efluentes produzidos em dois pontos, mina e poço de recolha de infiltrações ácidas provenientes da zona das barragens de rejeitados, numa estação de neutralização. De acordo com informação da EDM (2003), à mistura dos efluentes é adicionada leite de cal para neutralização do pH. Este processo é seguido por um método de precipitação, com adição de solução de cloreto de bário, após uma decantação inicial, para descontaminação radífera. Após o tratamento o efluente é descarregado com a presença de U, Cl, F, SO_4 , Ca, Mn, K, Na e, sazonalmente, Br, NO_3 , Ba, Al e Ni.

É de salientar que, independentemente de se tratar de uma área mineira em exploração ou já encerrada, deverá promover-se a minimização da entrada de águas pluviais nas zonas de contaminação, no sentido de serem minimizados os caudais de efluente contaminados a enviar para tratamento.

5.2. Sistemas de Tratamento Activos

5.2.1. Neutralização

Um dos métodos de tratamento de lamas ou licores ácidos em instalações de produção de urânio mais utilizados é a neutralização através da adição de cal, previamente à sua descarga. Inclusivamente, este foi o método utilizado em Portugal no final da década de 80 (área da Urgeiriça) e início da década de 90 (Cunha Baixa e Quinta do Bispo), tendo permanecido até hoje, de acordo com a EDM (2003).

O método de neutralização é simples, necessitando apenas de um reactor onde é adicionada a cal e um decantador para estabilização de sólidos e deposição de lamas.

Contudo, este método apresenta uma diversidade de limitações e problemas e, por si só não é suficiente para remover do efluente os metais e radionuclídeos e sais dissolvidos, de modo a dar cumprimento aos limites de descarga.

Segundo Ring *et al* (2004), o volume de lamas produzido por este método é elevado, requerendo grandes volumes de armazenamento, sendo que a lama produzida apresenta elevada quantidade de água, limitando desta forma a quantidade de água disponível para reciclagem no processo produtivo.

Os estudos efectuados por Ring *et al* (2004) permitiram concluir que este sistema poderá ser melhorado, de modo a obter lamas de maior densidade, permitindo menores volumes de armazenamento e consequentemente uma maior percentagem de efluente reciclado. O método baseia-se na recirculação das lamas, juntando-as a cal antes da sua mistura com o efluente bruto. Deste modo obtém-se um material mais denso em vez de um precipitado como acontece com o método convencional.

De acordo com Ring *et al* (2004), vários estudos apontam para que estes resultados sejam melhorados com recurso a vários estágios de neutralização em reactores sequenciais, sendo essencial o controlo da dosagem aplicada no sentido de se obter uma precipitação heterogénea, favorecendo a formação de partículas cristalinas mais densas

e não um precipitado amorfo. Para tal, será necessário determinar o pH ótimo para a solução de acordo com a sua constituição.

Na Figura 4 apresenta-se um diagrama de processo comparativo dos dois processos, convencional e com lamas de alta densidade.

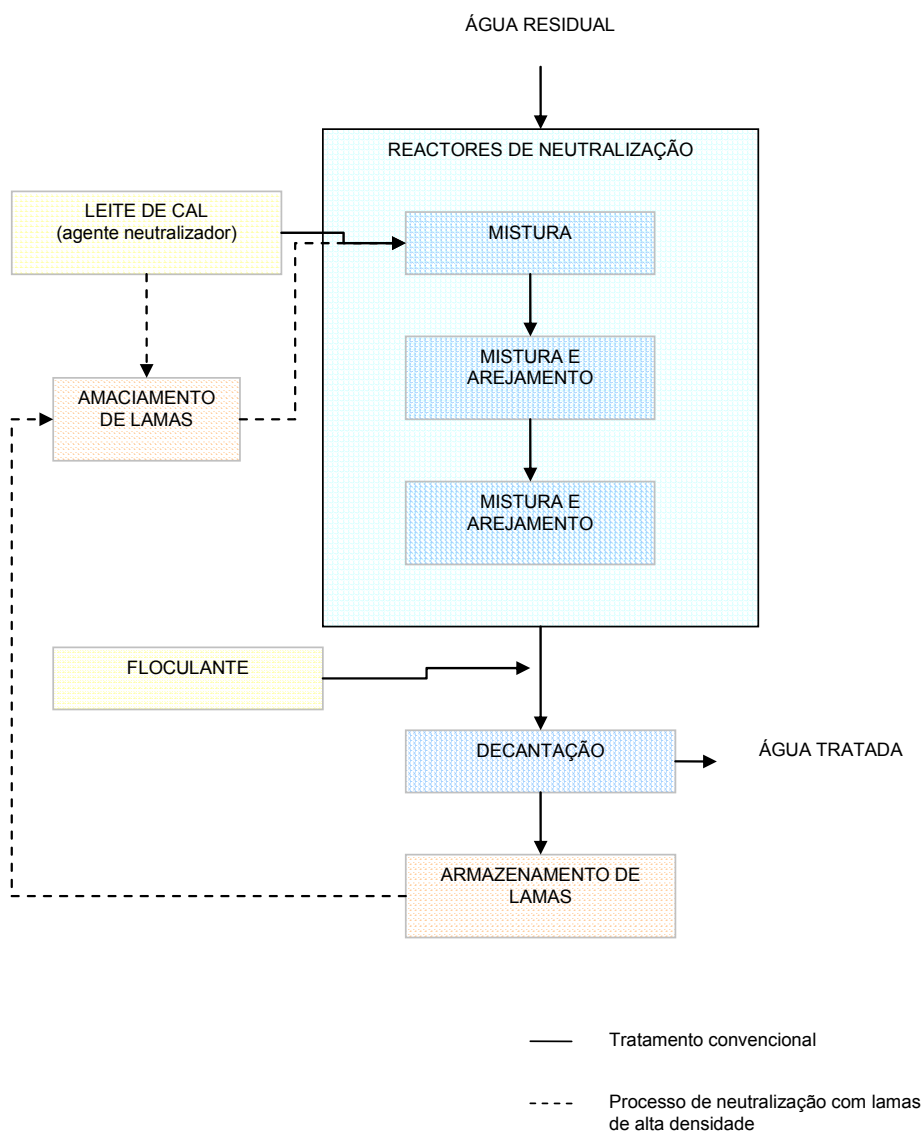


Figura 4 – Comparação do processo convencional com o processo de neutralização com lamas de alta densidade (adaptado de Ring *et al*, 2004)

Das experiências levadas a cabo pelo programa de investigação da Organização Australiana de ciência e Tecnologia Nuclear (ANSTO), por Ring *et al* (2004), consegue-se com este processo uma diminuição entre 50 a 65% dos volumes de lamas, estimando-se

um aumento na recuperação de efluente para reciclagem na ordem dos 7 a 16%. Esta é uma redução importante porque implica poupança de recursos no processo produtivo e uma diminuição de risco de infiltrações do efluente das lamas depois da sua deposição em leitos de secagem. No entanto, os resultados da aplicação deste método nos efluentes provenientes da mina apresentam maior potencial de reciclagem do que no processo de produção de urânio. Esta situação deve-se ao facto de estes efluentes apresentarem uma maior concentração de sais, do que os da mina, não possibilitando assim uma recuperação tão eficiente da água para reciclagem e reutilização.

Observa-se um maior consumo de cal por este processo, no entanto, a experiência demonstrou que se verifica uma redução dos sais presentes no efluente, para o mesmo pH, relativamente à neutralização convencional. Não se verifica, no entanto, um acréscimo de densidade nas lamas na aplicação do sistema de lamas de alta densidade com múltiplos estágios relativamente ao convencional, concluindo-se pela adopção de neutralização convencional com múltiplos estágios ou método de lamas de alta densidade simples. Ambos estes processos foram eficazes na remoção dos iões metálicos e radionuclídeos do efluente.

5.2.2. Precipitação com cloreto férrico

A aplicação de cloreto férrico é efectuada quando o processo de neutralização não permite a redução da concentração de arsénio de modo a cumprir os limites de descarga do efluente. No entanto, permite a remoção de outros radionuclídeos e metais pesados, por adsorção.

O cloreto férrico actua de duas formas, segundo a IAEA e OECD Nuclear Energy Agency (2002), em primeiro lugar, combina-se com o arsenato, AsO_4^{3-} , formando o precipitado de arsenato de ferro, FeAsO_4 , cuja solubilidade é muito baixa (para que esta reacção ocorra o arsénio terá que ser pentavalente e o $\text{pH} < 7$); no segundo mecanismo, as espécies de arsénio são removidas da solução através da co-precipitação dos produtos da hidrólise do ferro férrico, que formam precipitados volumosos. Os hidróxidos de ferros apresentam superfícies reactivas com alguma dimensão, capazes de adsorver uma grande variedade de espécies, incluindo arsénio, metais pesados e radionuclídeos.

Este processo permite até uma concentração inferior a 0,1 mg/l.

5.2.3. Precipitação com cloreto de bário

A aplicação de cloreto de bário ao efluente ácido da indústria de produção de urânio, é um método clássico utilizado em diversas fábricas.

O princípio base deste método é aplicação de cloreto de bário, que ao entrar em contacto com o ião sulfato presente no efluente forma sulfato de bário, sob a forma de precipitado. O rádio presente no efluente, através de substituição isomorfa com o BaSO_4 , forma um co-precipitado de Ba(Ra)SO_4 .

Este processo é um complemento do processo de neutralização, descrito no capítulo 5.2.1, sendo este vital para que a precipitação ocorra. No processo de neutralização, os catiões manganês, magnésio e outros formam depósitos floculentos, que são essenciais para a agregação do precipitado de Ba(Ra)SO_4 , acelerando a sua deposição.

Segundo Jianguo *et al* (2004), este método apresenta também o problema da geração de lamas com grande percentagem de água, necessitando de um órgão de espessamento com dimensões significativas.

Tal como foi descrito no processo de neutralização, experiências recentes demonstram bons resultados na recirculação das lamas geradas no processo, poupando custos com reagentes e a produção de menos lamas, com melhoria da sua precipitação e propriedade filtrante.

No Instituto de Investigação de Engenharia Química e Metalurgia de Pequim, de acordo com Jianguo *et al* (2004), foram realizados diversos procedimentos experimentais para um efluente com as características apresentadas no Tabela 5, com o objectivo de definir o pH ideal, tempo de mistura e dose de cloreto de bário de modo a tornar o processo o mais eficiente possível e, também, para avaliar as vantagens da reciclagem de lamas do processo.

Tabela 5 – Características do efluente submetido a procedimentos experimentais (adaptado de Jianguo *et al*, 2004)

Parâmetro	Unidade	Concentração presente em solução
U	mg/l	5,8
Th	mg/l	1,7
As	mg/l	1,0
Ra	mg/l	31
Cd	mg/l	<0,02
Cr	mg/l	0,05
Mn	mg/l	41,0
F	mg/l	40
SO ₄ ²⁻	mg/l	1560
Ca ²⁺	mg/l	300
Al ³⁺	mg/l	90
SiO ₂	mg/l	80
CQO	mg/l	102
pH		1,54

Na Figura 5 apresenta-se o esquema de tratamento aplicado ao efluente.

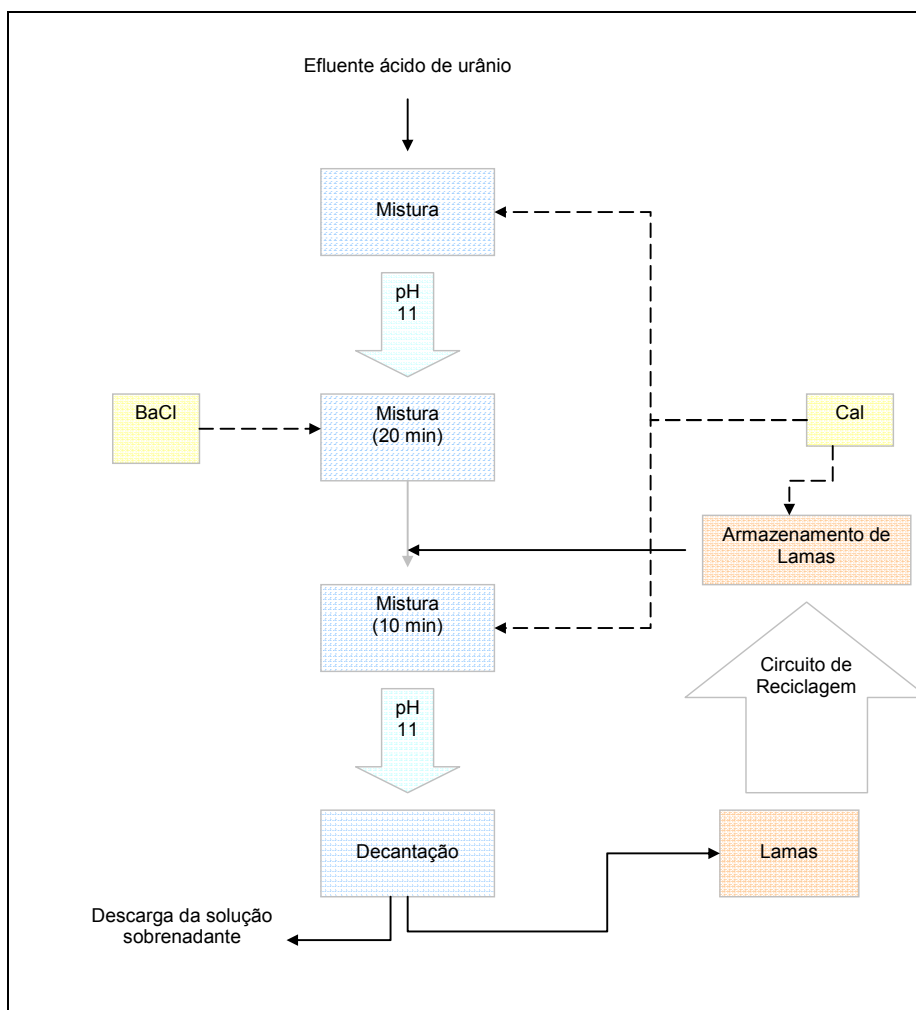


Figura 5 – Diagrama de Processo de Remoção de contaminantes de efluente ácido de urânio, através de Cloreto de Bário (adaptado de Jianguo *et al*, 2004)

De acordo com os procedimentos experimentais realizados foi possível concluir que o controlo do pH é imprescindível na remoção de radionuclídeos, urânio e rádio, assim como de outros constituintes do efluente. Assim, aplica-se sempre um processo de neutralização prévio à adição de cloreto de bário.

Com o pH a 8, são removidos facilmente o tório e os outros elementos constituintes à excepção do urânio, rádio, e flúor. No entanto, estes constituintes apresentam uma elevada taxa de precipitação e a sua presença em solução sofre um grande decréscimo.

Se se pretender baixar a concentração de flúor presente no efluente, este objectivo será facilmente obtido com a precipitação através da adição de sulfato de alumínio.

O passo seguinte para a remoção eficiente de urânio e rádio será a adição, ao efluente, de cloreto de bário. Após a mistura durante 20-30 minutos, são incluídas as lamas recicladas do processo e é adicionada cal até atingir valores de pH na ordem de 11 e novamente misturada durante 10-20 min. Verifica-se que a dose recomendada para a remoção eficiente de urânio e rádio será entre 5 e 10 mg BaCl₂/l de efluente, sendo que o limite superior é já conservativo.

De acordo com a IAEA e OECD Nuclear Energy Agency (2002), no caso de aplicação simples deste processo, sem reciclagem de lamas, são necessários 30 a 60 mg BaCl₂/l de efluente, para atingir eficiências de remoção de 95 a 99%.

Verificou-se, durante o procedimento experimental, a poupança de cal em cerca de 10%, com a reciclagem das lamas, sendo que este processo permite obter lamas com maior concentração, tornando o seu espessamento mais eficaz.

5.2.4. Adsorção através de hidróxido de manganésio hidratado através de arejamento

Este método é preferencialmente adoptado em águas residuais com alto teor de manganésio, essencialmente de uma perspectiva económica, que permitirá utilizar o ião manganês presente na água residual sem haver necessidade de adicionar ao efluente.

De acordo com investigações no Instituto de Investigação de Engenharia Química e Metalurgia de Pequim (IIEQM), China, por Jianguo *et al* (2004), se o efluente tiver muitos contaminantes, como alumínio, sílica e magnésio, deverá ser submetido a uma prévia neutralização, com adição de leite de cal até obter um valor de pH entre 7 e 8.

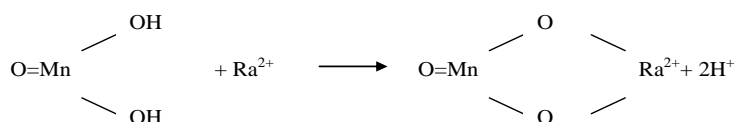
De acordo com o mesmo documento, para valores de rádio entre 3 e 40 Bq/l ou 180 Bq/l, o ião manganês deverá estar presente em solução acima de 100 mg/l ou 200 mg/l, respectivamente, para que o rádio seja removido por adsorção. Deste modo, caso a concentração de manganésio seja insuficiente, deverá ser adicionado ao efluente para que o processo seja eficiente.

De seguida, o pH do efluente deverá ser ajustado entre 10,5 e 11 para que seja formado o precipitado de hidróxido de manganésio, de acordo com a equação

$Mn^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mn(OH)_2$. Nesta fase já foram removidos do efluente o urânio, tório, flúor e outros contaminantes presentes no efluente. Este precipitado é facilmente oxidado

para formar hidróxido de manganésio hidratado, $Mn(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MnO(OH)_2$, com o arejamento do efluente durante 30 minutos. É de salientar que quanto maior o tempo de arejamento, mais elevada será a formação deste composto e como tal, maior capacidade de remoção de rádio.

A adsorção do rádio por este complexo é efectuada de acordo com a seguinte equação:



Para tal a fase de adsorção deverá ter um tempo de retenção de cerca de 5 minutos.

Segue-se a fase de decantação, cujo tempo necessário depende da quantidade de rádio e ião manganês presentes no efluente e da presença, ou não, de contaminantes como alumínio, sílica e magnésio. Se não se verificarem estes contaminantes, esta etapa deverá ter um tempo de retenção entre 1 a 5 horas, para uma remoção eficiente de rádio. Se permanecerem os contaminantes no efluente, serão precisos 8 a 9 dias, pelo que é aconselhável o pré-tratamento de neutralização neste processo de modo a aumentar a eficiência da decantação.

De acordo com as investigações do IIEQM de Pequim (Jianguo *et al*, 2004), este é um complexo estável, não se verificando a libertação do rádio das lamelas e com propriedades de re-adsorção para remoção de rádio de efluente de urânio.

Este método é particularmente vantajoso porque utiliza o contaminante do efluente, Mn^{2+} , no tratamento, evitando assim custos adicionais no caso de este existir em solução em quantidade suficiente e não adiciona outros elementos para além dos existentes no efluente original, beneficiando também a protecção ambiental.

5.2.5. Tecnologia de membranas

5.2.5.1. Introdução

A tecnologia de membranas constitui a forma de filtração mais fina conhecida até à data destina-se a remover partículas com tamanhos entre os 0,00005 e os 10 μm . Esta tecnologia divide-se em quatro tipos diferentes: osmose inversa, nanofiltração e ultrafiltração e microfiltração.

As membranas são barreiras sintéticas através das quais se poderá efectuar uma permeação selectiva das espécies necessárias de remover, através da combinação das características físico-químicas da superfície da membrana e força motriz. Os materiais separados não são, assim, modificados.

De um modo geral, o processo de operação de membranas, poder-se-á descrever como um filtro (Figura 6).

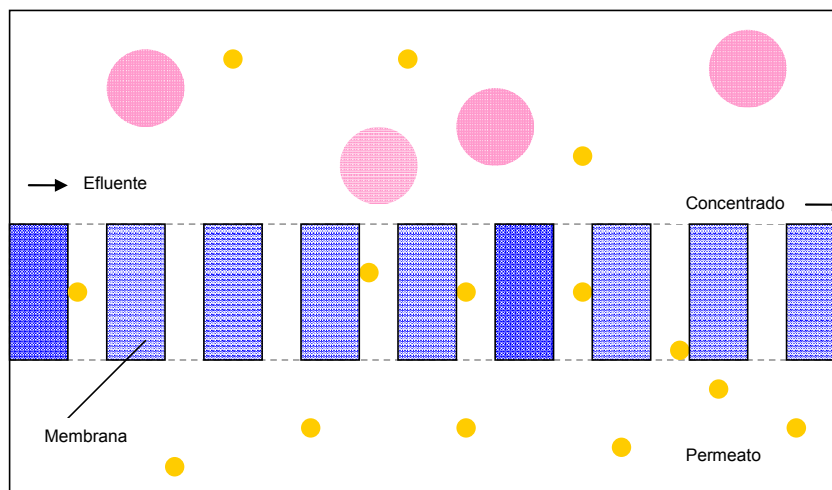


Figura 6 – Representação esquemática do funcionamento de uma membrana. (adaptado de Pinnekamp e Friedrich, 2003)

Os processos de tratamento por membranas baseiam-se em dois modelos de transporte distintos, transporte de partículas e moléculas de dimensão muito reduzidas através dos poros da membrana, no caso da microfiltração e ultrafiltração, e transporte de moléculas e iões por difusão, aplicados na nanofiltração e osmose inversa.

A força motriz do processo de separação é a diferença de pressão entre a entrada do efluente e a zona do permeato, denominação pressão transmembrana, sendo, normalmente aplicada uma sobrepressão à entrada ou uma pressão baixa na zona do permeato. Dependendo do tipo de membrana, poderá ser aplicada uma pressão entre 0,1 e 70 bar, podendo ir até 120 bar, em casos especiais (Pinnekamp e Friedrich, 2003).

A selectividade e a capacidade são os factores mais importantes para a eficiência económica desta tecnologia. A selectividade é a característica da membrana que permite a diferenciação entre os componentes de uma mistura e a sua separação entre fases. A capacidade será o caudal de acordo com as condições de operação específicas. Outra característica ter em conta é a permeabilidade, sendo o quociente entre o caudal e a pressão transmembrana (Pinnekamp e Friedrich, 2003).

De acordo com Ramachandhran, *et al* (2004), estas tecnologias apresentam boas potencialidades para sua aplicação na concentração de efluentes radioactivos. Os processos com recurso a operação através da pressão têm sido muito utilizados muito utilizados devido à sua “operacionalidade” à temperatura ambiente, aplicação a operações com grande volume e, comparativamente com algumas outras tecnologias, pouco consumo energético.

Na Figura 7 apresentam-se esquematicamente as condições de operação e funcionamento dos diversos tipos de tecnologia de membranas.

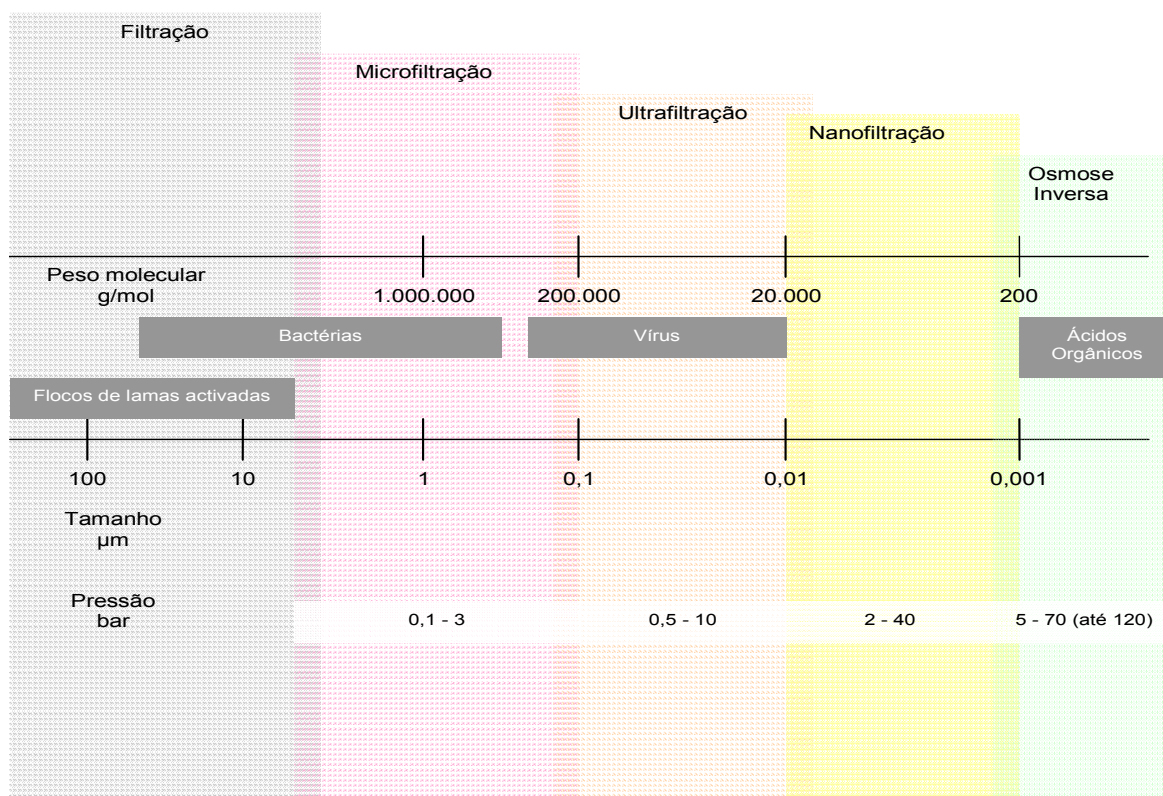


Figura 7 – Processos de Membranas, Tipo e dimensão das moléculas e/ou partículas separadas e condições de pressão de funcionamento. (adaptado de Pinnekamp e Friedrich, 2003)

No tratamento de efluentes da indústria de produção de urânio, os processos de osmose inversa e nanofiltração são os mais utilizados, pelo que são focados com mais pormenor nos capítulos 5.2.5.2 e 5.2.5.3.

Na Figura 8 apresenta-se esquematicamente as diferenças entre os dois processos, no que diz respeito às suas características de remoção.

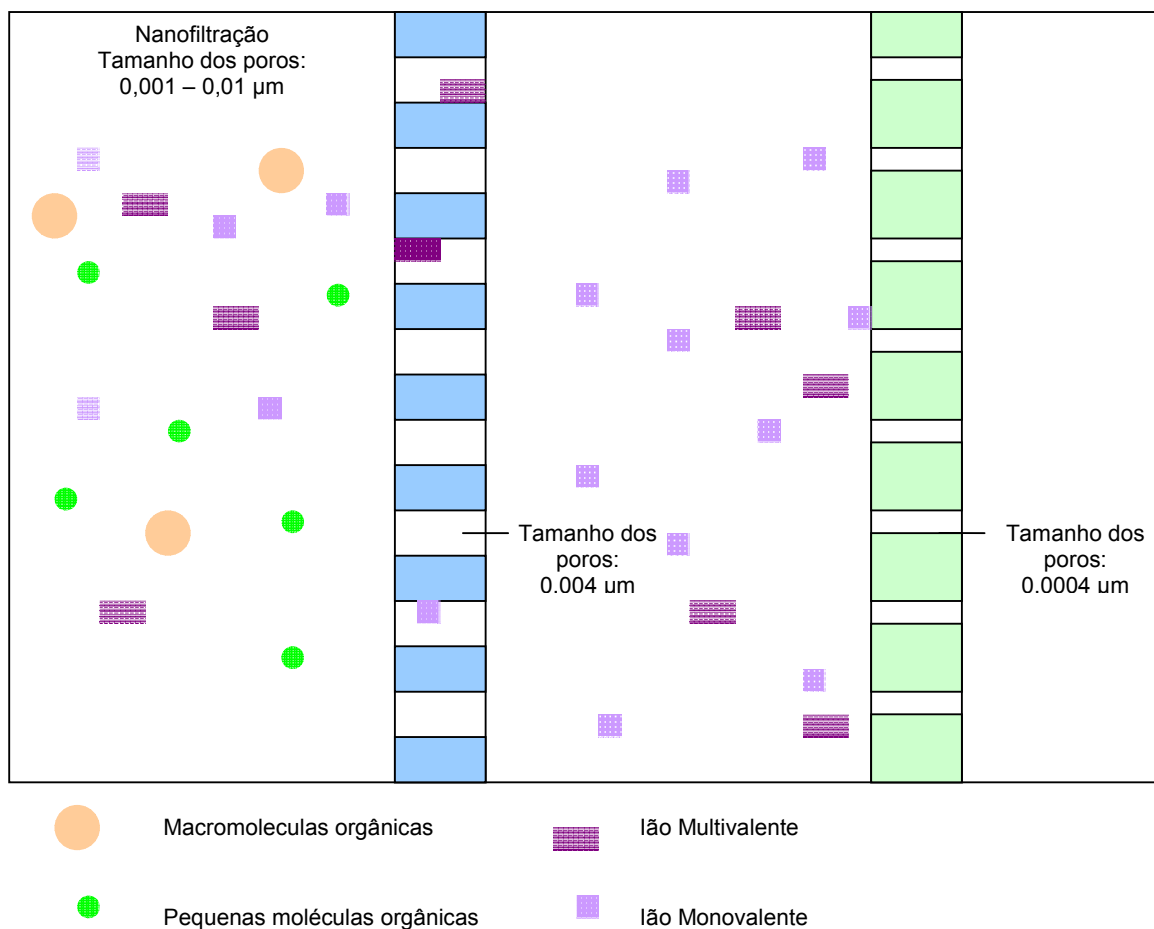


Figura 8 – Representação esquemática da diferença de permeabilidade entre as membranas de nanofiltração e osmose inversa. (adaptado de Pinnekamp e Friedrich, 2003)

As membranas apresentam um tempo de vida útil que depende de um conjunto de factores limitantes, os quais devem ser cuidadosamente estudados uma vez que a substituição das membranas constitui uma componente muito importante dos custos de exploração associados ao sistema de tratamento.

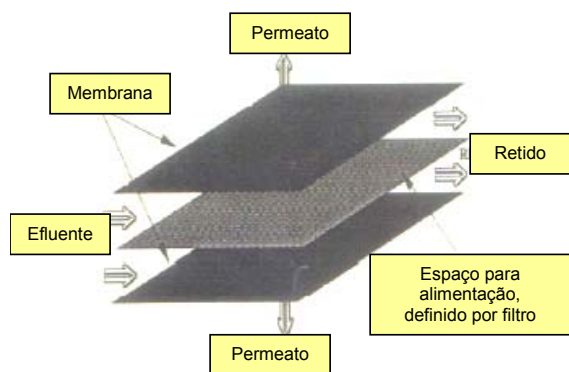
Deste processo resulta um concentrado, representando cerca de 20 a 30% do total afluente, que deverá ser armazenado num tanque, sendo que deverão ser estudadas as soluções possíveis a dar a este resíduo.

5.2.5.2. Osmose Inversa

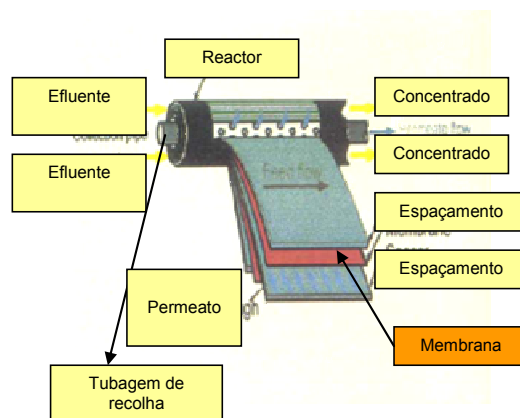
Como se pode observar pela Figura 8, a tecnologia osmose inversa permite a remoção, de um modo geral, da totalidade dos iões em solução, pelo que é usualmente utilizada para efluentes muito carregados em termos de metais pesados e quando o objectivo é obter eficiências de remoção muito elevadas.

Deste modo, permite utilizar a água tratada, incorporando-a de novo no processo de fabrico ou, também, por exemplo para rega ou lavagens.

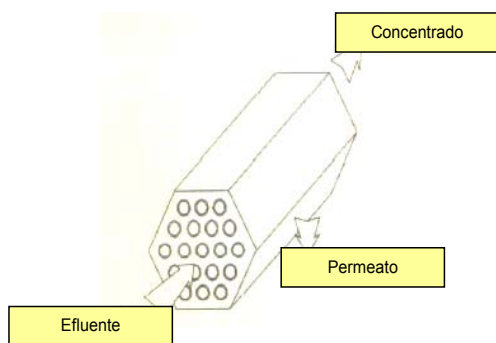
Existem no mercado uma diversidade de soluções com recurso a esta tecnologia. Na Figura 9, apresentam-se alguns tipos de sistemas utilizados.



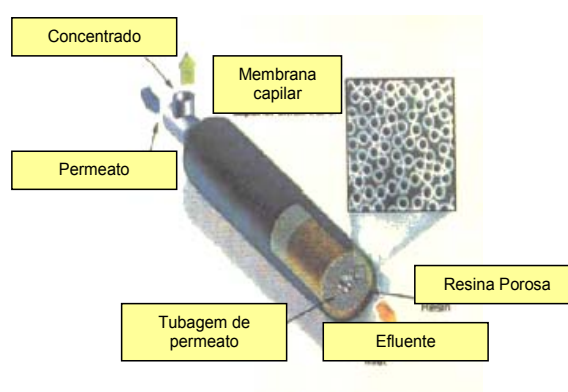
(a) Módulo de placas



(b) Módulo em espiral



(c) Módulo tubular



(d) Módulo de disco

Figura 9 – Módulos de membranas do processo de osmose inversa. (adaptado de Ramachandhran *et al*, 2004)

De acordo com Pinnekamp e Friedrich, (2003), os sistemas de osmose inversa trabalham com pressões entre 5 a 70 bar (podendo atingir, em casos especiais, 120 bar de pressão transmembrana).

5.2.5.3. Nanofiltração

A nanofiltração é uma técnica de separação por membrana, encaixada entre a ultrafiltração e a osmose inversa, de acordo com as espécies que separa. Nesta técnica utilizam-se membranas com poros de 0,5 nm a alguns nanómetros de dimensão, sendo as membranas carregadas aquando do contacto com solução aquosa. A separação é, assim, efectuada tendo em consideração a carga e o tamanho da espécie presente em solução (Ring *et al*, 2004).

De um modo geral, este método promove a remoção de espécies com um diâmetro superior ou igual a 1nm. Este método é eficaz na remoção de iões multivalentes, pelo que deverá se aplicado em efluentes mais carregados com este tipo de iões. A vantagem relativamente à osmose inversa, que permite a remoção quase a totalidade dos iões, é que funciona com pressões mais baixas para atingir as mesmas taxas de permeabilidade (2 a 40 bar), sendo, assim, uma opção mais económica e que permite a reutilização do efluente tratado no processo produtivo.

O funcionamento da membrana depende da solução em que é mergulhada e do seu ponto isoeléctrico (quando a carga é zero). Assim, se o pH da solução for superior ao ponto isoeléctrico da solução, a membrana apresentará carga negativa, ou vice-versa. As membranas com carga negativa, geralmente, apresentam grupos de ácido sulfónico, enquanto as de carga positiva apresentam grupos de aminas ou iminas.

A nanofiltração permite a remoção de solutos orgânicos e inorgânicos, sendo que nos primeiros a remoção é efectuada com base na carga e no tamanho, e nos segundos é apenas efectuada com base no tamanho.

Os factores que limitam a separação são, assim, o tamanho, a carga do ião, tamanho do poro da membrana, material e carga da superfície da membrana, as características da

solução (pH, força iônica), a natureza dos contra-íons, e as condições de operação (fluxo de membrana, velocidade de passagem e pressão) (Ring *et al*, 2004).

O processo de nanofiltração aplicado na indústria deverá ser precedido de um pré-tratamento de microfiltração de modo a proteger as membranas contra uma colmatação precoce.

A percentagem de rejeição das espécies pelas membranas é definida pela equação:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100$$
, onde C_p é a concentração do permeado e C_f é a concentração de entrada, sendo calculada através da análise de amostras de ambos efluentes.

De acordo com procedimentos experimentais de Ring *et al*, 2004, a eficiência de remoção dos cátions multivalentes (urânio, manganês, sulfato, rádio, cálcio, etc) em solução é, no geral, acima de 95%.

5.2.6. Troca Iónica

A tecnologia de troca iónica é muito utilizada no tratamento de efluentes industriais. O processo baseia-se na capacidade química reactiva de sólidos orgânicos e inorgânicos, que quando dissociados apresentam carga iónica negativa ou positiva. Deste modo, as resinas de troca iónica podem agregar catiões, se carregadas negativamente, ou aniões, se, pelo contrário, apresentarem carga positiva (IAEA e OECD Nuclear Energy Agency, 2002).

A troca iónica é um processo reversível, através do qual os contra-íons da resina, são trocados pelos íons dissolvidos em solução com a mesma carga. Quando as resinas estiverem totalmente carregadas com os íons que se pretende remover da solução, estas são regeneradas. A regeneração é efectuada através da aplicação de um ácido forte, que permite a recuperação dos íons removidos da solução (IAEA e OECD Nuclear Energy Agency, 2002).

Neste processo, os íons são trocados por outros com os quais haja uma maior afinidade iónica, sendo esta característica função do raio iónico e da natureza química do grupo reactivo da resina. Assim, estas resinas são produzidas de acordo com as características do efluente para o qual serão aplicadas.

Esta tecnologia poderá ser conjugada com outro tipo de tratamento preliminar, normalmente métodos de precipitação, de modo a tornar as resinas mais específicas para um determinado elemento de mais difícil remoção pelos métodos clássicos, permitindo assim uma diminuição dos custos de exploração com a regeneração.

Este método é aconselhado para a recuperação de metais com algum valor comercial, e permite também a reutilização da água tratada no processo produtivo.

5.3. Sistemas de Tratamento Passivos

5.3.1. Lagoas de Macrófitas

As lagoas de macrófitas são ecossistemas construídos, especificamente concebidos para o tratamento de água residual, águas drenadas de minas e outras águas, através da optimização de processos biológicos, físicos e químicos que ocorrem em sistemas naturais. A Figura 10 representa esquematicamente uma lagoa de macrófitas.

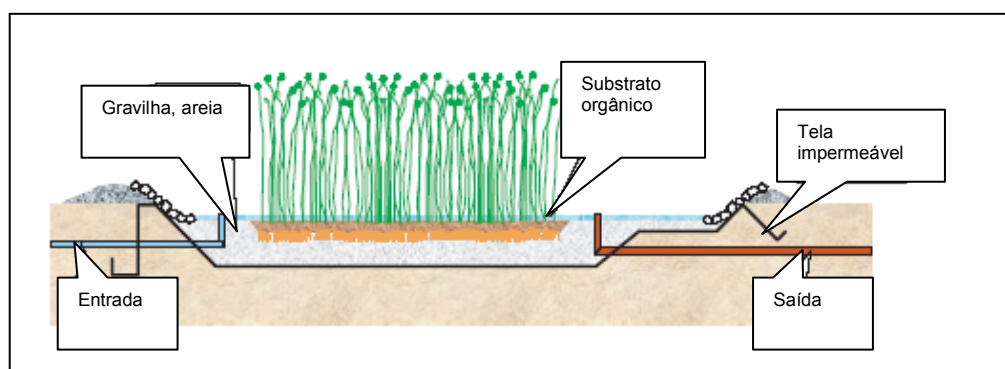


Figura 10 – Representação esquemática de uma lagoa de macrófitas (adaptado de IAEA, 2004)

A construção destas lagoas pode ser efectuada de três formas diferentes, originando sistemas de superfície livre, sistemas de fluxo subsuperficial e sistemas de plantas aquáticas.

Os sistemas de superfície livre, ou sistemas de substrato sólido, estão associados a plantas enraizadas no solo de um leito construído, normalmente com solo impermeabilizado. Estes sistemas estão concebidos para receber o efluente com um grau de tratamento preliminar, com baixa velocidade, em fluxo contínuo sobre o meio de suporte ou uns centímetros abaixo (2 a 45 cm).

Os sistemas de fluxo subsuperficial consistem na utilização de lagoas cujo meio de suporte das plantas é gravilha, totalizando 30 a 60 cm, sendo as espécies vegetais plantas cerca de 15 cm abaixo da superfície do meio (Figura 11). Deste modo, não é muitas vezes visível um fluxo superficial.



Figura 11 – Construção de um leito de macrófitas para escoamento subsuperficial
(IAEA, 2004).

Os sistemas de plantas aquáticas são semelhantes aos sistemas de superfície livre, no entanto, as lagoas são mais profundas e, geralmente, recorre-se à aplicação de plantas aquáticas flutuantes ou plantas submersas.

Nestes sistemas são frequentemente utilizadas plantas como *eleocharis* e *nympha sp* (Figura 12), no entanto é de salientar que muitas vezes é necessário recorrer à importação de plantas, processo que poderá tornar-se dispendioso.



Figura 12 – Fotografia das espécies vegetais *eleocharis* e *nympha sp*, utilizadas em sistemas de plantas aquáticas.

De acordo com o suporte utilizado, ocorrem diversos processos tais como sedimentação, filtração, precipitação e adsorção na matriz do meio filtrante, bem como fenómenos biológicos tais como degradação microbiológica e assimilação pelas plantas.

As plantas têm uma capacidade considerável para adsorção de metais pesados, removendo deste modo a sua concentração no efluente final a descarregar no meio receptor. No entanto, esta capacidade é limitada, pelo que esta solução deverá ser cuidadosamente estudada tendo em conta as concentrações de metais pesados e materiais radioactivos no efluente actual.

De acordo com a IAEA (2004), na experiência de operação de uma instalação de tratamento deste tipo aplicada à água que inunda a mina de Pöhla Tellerhäuser em Wismut, na Alemanha, verifica-se a eficiente remoção de ferro, arsénio, manganês e rádio, sendo que a remoção destes dois últimos elementos é da responsabilidade da formação de biofilme no meio de suporte do leito. Não se tem, no entanto, verificado a remoção de urânio do efluente, devido ao pH elevado e a presença de concentrações de bicarbonato.

Deste modo, pode também concluir-se que a eficiência da aplicação de lagoas de macrófitas no tratamento de efluentes provenientes de exploração mineira de urânio, depende da constituição próprio efluente em termos de radionuclídeos e o controlo dos parâmetros, como pH, podendo, eventualmente haver necessidade de aplicação de aditivos, ou pré-tratamento com recurso a soluções activas (capítulo 5.2).

Neste sentido, é de salientar, que Ring, *et al* (2004) afirma que, de acordo com Hedin, R.S. *et al*, apesar de se pensar durante muito tempo que o processo de remoção de metais e sulfato em leitos de macrófitas seria mediado pelas plantas, na realidade este deve-se há redução de sulfato pelas bactérias, sendo a chave do tratamento dos efluentes provenientes de minas de urânio.

Deste modo, a limitação da fonte de carbono e a competição com bactérias redutoras de ferro por carbono e energia, constituem factores limitadores para a redução de sulfato em leitos de macrófitas (Ring *et al*, 2004).

As bactérias sulfato-redutoras são bactérias heterotróficas, que necessitam de uma fonte orgânica de carbono e energia para a redução de sulfato, no entanto se o carbono é

limitado, estas vão perder na competição com as bactérias redutoras de ferro, porque estas são mais eficientes na sua transformação.

Deste modo, a limitação da fonte de carbono poderá implicar um aumento de custos de operação da instalação, se houver necessidade de incluir uma fonte de carbono externa à água residual a tratar, para dar cumprimento aos parâmetros de descarga do efluente.

Assim, uma solução barata e cujo desenvolvimento depende da luz solar, é a aplicação de algas verdes como fonte de carbono para o desenvolvimento das bactérias sulfato-redutoras. Os procedimentos experimentais de Ring *et al* (2004) demonstraram que a espécie de alga *Scenedesmus* apresenta uma maior ligação com a redução de sulfato em solução, por mg de algas adicionadas, obtendo-se uma proporção de 10kg de algas para uma redução de sulfato em 1t.

De qualquer modo, o tratamento de efluentes de minas através de lagoas de macrófitas deverá ser aplicado a efluentes com cargas baixas de contaminantes, daí a sua aplicação para escorrências em minas cuja produção já foi cessada.

É de salientar que estas plantas apresentam um período limitado de vida, altura em que deverão ser removidas e repostas. As plantas removidas serão consideradas um resíduo perigoso, para o qual deverá equacionar-se o seu destino.

5.3.2. Barreiras permeáveis reactivas

O sistema de aplicação de barreiras permeáveis reactivas baseia-se no gradiente natural do lençol freático como força motriz para potenciar a passagem pelo material constituinte desta parede artificial, que permitirá a reacção com os elementos metálicos contaminantes da água e sua remoção.

Os processos de tratamento envolvidos poderão ser diversos incluindo adsorção, precipitação e transformações por intermédio biológico.

Este material deverá ser escolhido de modo a permanecer activo durante o máximo de tempo possível, sendo este um dos principais desafios desta técnica, na opinião da IAEA (2004) a par com a manutenção da permeabilidade da barreira, de modo a possibilitar a

passagem da água. Esta última situação poderá ser despoletada pela colmatção de algumas zonas com precipitados decorrentes da interacção entre material reactivo e água contaminada. Deste modo, será necessária uma monitorização cuidada, para que um eventual problema desta ordem possa ser detectado e corrigido.

As barreiras permeáveis reactivas são instaladas através de escavação de uma parcela do aquífero e reposição desta parcela com material permeável destinado a reagir com os contaminantes presentes na água e removê-los. Assim, o contaminante é convertido numa forma estável para o ambiente geoquímico, permanecendo no aquífero.

Apesar de ser uma tecnologia cuja implementação acarreta custos significativos, estes poderão ser recuperados a médio prazo, com baixos custos de exploração associados, comparativamente com a bombagem e tratamento das massas de água em instalações.

Csövári, *et al* (2004) investigou o efeito atenuante de barreiras reactivas com aplicação de cal, tendo verificado que é bastante eficiente na remoção de urânio no período imediatamente posterior à sua aplicação, assistindo-se a uma diminuição da concentração de urânio de 40-60 mg/l para 1mg/l. A construção desta barreira é, assim, efectuada com cal viva espalhada sobre uma superfície onde é colocado o resíduo numa camada com alguns centímetros, de seguida efectua-se uma mistura entre os resíduos e a cal totalizando cerca de 10-20 cm, sendo os restantes resíduos depositados até 5m, altura em que se deverá construir outra barreira. Esta é uma técnica bastante eficaz para tratamento das escorrências de uma escombreira.

Segundo a IAEA, o ferro zero-valente é também muito utilizado em sistemas de barreiras permeáveis reactivas para tratamento de urânio e outros metais associados à indústria de produção de urânio, como são exemplo arsénio, molibdénio, selénio, vanádio e zinco, atingindo-se excelentes taxas de remoção desses elementos sob a forma reduzida ou minerais de enxofre.

De acordo com o mesmo organismo, alguns redutores orgânicos são também bastante utilizados, como a serradura, para precipitação de urânio e também para a remoção de azoto, assim como materiais de sorção, como zeolitos, adsorventes ligados a fosfatos e óxidos de ferro hidratados.

Estas barreiras, aplicadas a águas subsuperficiais, são instaladas ao longo da largura da pluma de contaminação, sendo que esta também poderá ser encaminhada para a

barreira reactiva através da instalação de barreiras não permeáveis, com recurso a lodo. Este processo é denominado Sistema “Funil-Porta”, pela sua configuração (Figura 13).

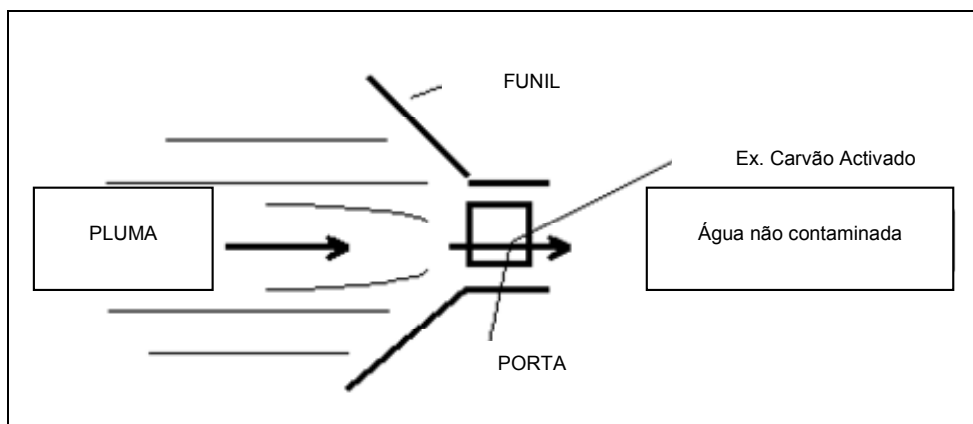


Figura 13 – Diagrama esquemático do funcionamento de um sistema de barreiras para tratamento de água subsuperficial. (adaptado de IAEA, 2004)

O volume do material a empregar nas barreiras reactivas depende da concentração dos elementos contaminantes em água, características geoquímicas da água e caudal. De um modo geral, a quantidade de material envolvido será praticamente similar, independente do sistema de tratamento escolhido.

De acordo com a IAEA, 2004, o sistema de construção da barreira ao longo da pluma é mais comumente aplicado, pois a sua instalação é mais barata e, com esta solução, também ocorrem com menos frequência entupimentos resultantes de fenómenos de precipitação, pela sua configuração mais larga.

5.3.3. Barreiras biológicas

Outra solução com recurso a barreira é a utilização de paredes biológicas, cujos microrganismos restringem a migração dos radionuclídeos. A aplicação da tecnologia é, segundo a IAEA, essencialmente apropriada em formações geológicas com permeabilidade significativa (areias, arenitos e calcários permeáveis) e sem caminhos preferenciais como rachas ou fissuras.

O desenvolvimento desta estrutura implica a introdução de microrganismos adequados e a fornecimento de nutrientes e elementos essenciais à sua propagação, inclusivamente poderá haver necessidade de ajustar o pH ou potencial redox para que possa ocorrer desenvolvimento de biomassa. Na Figura 14 pode observar-se esquematicamente o funcionamento de uma barreira biológica.

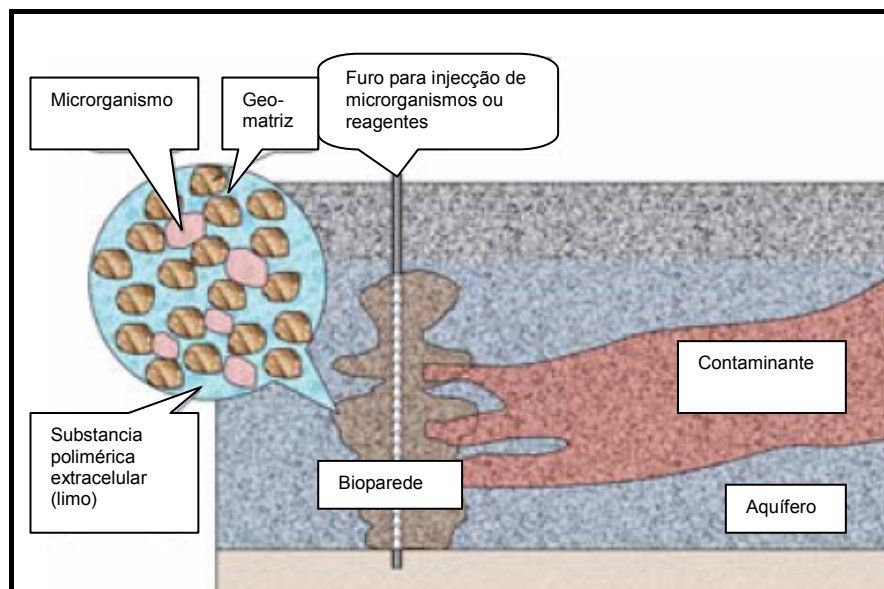


Figura 14 – Esquema da construção e modo de operação de uma barreira biológica
(adaptado de IAEA, 2004)

Assim, a eficácia das paredes biológicas resulta de diversas possíveis acções levadas a cabo pelos microrganismos introduzidos ou cultivados na massa de água. Destas acções, são exemplo a redução física, através da população microbiológica, da permeabilidade e consequentemente do fluxo de água, sendo esta acção potenciada pela presença de microcélulas ($< 100 \text{ nm}$) que à medida que se verifica o seu crescimento vão colmatando os espaços porosos; o desenvolvimento de limos (substancias poliméricas extracelulares) capazes de restringirem a migração dos radionuclídeos através desta barreira, sendo que também eles colmatam os espaços porosos, reduzindo, assim a permeabilidade; as bactérias redutoras de sulfato apresentam potencial para diminuir a acidez da água e possibilitar a precipitação dos metais pesados, como urânio, entre os outros presentes numa água contaminada em resultado de operações ligadas à produção deste componente.

5.3.4. Imobilização

O processo de imobilização dos contaminantes é uma das técnicas utilizadas para recuperação de um local sujeito a lixiviação *in situ*. O objectivo da imobilização é a mudança da forma do contaminante para outra, cuja capacidade de migração seja diminuída.

Segundo a IAEA (2004), os tratamentos *in situ* baseiam-se em reacções químicas e bioquímicas com os contaminantes presentes no efluente.

A imobilização por via química é efectuada com a injeção de imobilizantes, como a calda de cimento, silicato de sódio, sulfato hidratado de cálcio ou polímeros orgânicos (resinas epoxy ou acrílicas) ou alterando o pH e/ou as condições redox (polissulfureto de cálcio) da água contaminada.

A imobilização bioquímica e biológica é efectuada com recurso a microrganismos que tenham a capacidade de alterar as características químicas da água, sendo o seu funcionamento muito semelhante ao das barreiras biológicas (capítulo 5.3.2).

6. ANÁLISE SUMÁRIA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO

Na Tabela 6 apresenta-se uma análise resumida das tecnologias de tratamento abordadas no capítulo 5, tendo em consideração os produtos utilizados, a linha de tratamento proposta, as suas eficiências e desvantagens e as possibilidades de utilização da água tratada, para cada uma delas.

Pretende-se, assim, que a Tabela 6 constitua uma forma rápida de consulta, sem prejuízo para a consulta mais aprofundada das tecnologias descritas no capítulo 5. É de salientar que as doses apresentadas são, em muitos casos decorrentes de casos experimentais e poderão necessitar de algum acerto em condições reais e que estão realçados a *bold* os contaminantes para os quais a tecnologia de remoção foi especificamente desenvolvida, sendo que os restantes elementos são removidos por acréscimo.

Tabela 6 – Análise sucinta das tecnologias de tratamento abordadas.

Tecnologia	Produto	Dose	Linha de Tratamento	Contaminantes removidos	Destino Final do Efluente	Desvantagens
SISTEMAS DE TRATAMENTO ACTIVOS						
Neutralização	Cal (CaOH ₂)	Variável (suficiente para elevar o pH do efluente até 8-9)	Adição de cal/ Decantação (deverá ser efectuada recirculação de lamas, para aumento da eficiência do processo)	Manganês, magnésio, tório, arsénio, cádmio, crómio, sulfatos, cálcio, alumínio, entre outros, e algum urânio e/ou rádio.	Reutilização no processo produtivo; Descarga no meio hídrico;	1. Elevada produção de lamas ≈ Elevado volume de armazenamento (redução de 50 a 65%, com recirculação de lamas); 2. A concentração dos contaminantes removidos não deverá ser zero, e em alguns casos poderá não ser suficiente para cumprir normas de descarga, nomeadamente no caso do As, U e Ra.
Precipitação com cloreto férrico	Cal (CaOH ₂) Cloreto Férrico (FeCl ₃)	Cal: variável (suficiente para elevar o pH do efluente até 8-9) FeCl ₃ : 4 mg/l	Adição de cal/ Adição de FeCl ₃ / Decantação	Arsénio , Metais Pesados e Radionuclídeos, permitindo obter concentrações <0,1 mg/l	Reutilização no processo produtivo; Descarga no meio hídrico;	Elevada produção de lamas ≈ Elevado volume de armazenamento.
Precipitação com cloreto de bário	Cal (CaOH ₂) Cloreto de bário (BaCl ₂)	Cal: variável (suficiente para elevar o pH do efluente até 8-9), e posteriormente à adição BaCl ₂ , aumentar pH ≈ 10,5-11 BaCl ₂ : 30 a 60 mg/l ou 5-10 mg/l, com recirculação de lamas	Adição de cal/ Adição de BaCl ₂ / Adição de cal/ Decantação (deverá ser efectuada recirculação de lamas, para aumento da eficiência do processo)	Rádio e outros radionuclídeos	Reutilização no processo produtivo; Descarga no meio hídrico;	Elevada produção de lamas ≈ Elevado volume de armazenamento (redução de 50 a 65%, com recirculação de lamas).

Tecnologia	Produto	Dose	Linha de Tratamento	Contaminantes removidos	Destino Final do Efluente	Desvantagens
Adsorção através de hidróxido de manganésio hidratado	Cal (Ca(OH) ₂)	Cal: variável (suficiente para elevar o pH do efluente até 8-9); e posteriormente à adição de Mn(OH) ₂ (se necessário), deverá ser adicionada para atingir pH ≈ 10,5-11;	(Adição de cal/)	Radio , urânio, manganês, magnésio, arsénio, cádmio, crómio, sulfatos, cálcio, alumínio, entre outros;	Reutilização no processo produtivo;	-
	Hidróxido de Manganésio (Mn(OH) ₂)	Para valores de Ra entre 3-40 ou 180 mg/l, 100 ou 200 mg Mn/l (preferencialmente disponíveis no efluente bruto de modo a diminuir custos com reagentes);	(Adição de Mn(OH) ₂ /) Adição de cal/ Decantação		Descarga no meio hídrico;	
Osmose Inversa	Membranas específicas	-	Equalização/ Unidade de osmose inversa	Todos os iões em solução;	Reutilização no processo produtivo;	1. Resulta um concentrado, cerca de 20 a 30% do volume tratado, com todos os iões removidos, o qual deverá sofrer tratamento complementar;
					Reutilização para rega ou lavagens;	
Nanofiltração	Membranas específicas	-	Equalização/ (Microfiltração/) Nanofiltração	Eficiências de remoção de iões multivalentes, na ordem de 95%, menos eficiente na remoção de iões monovalentes; solutos orgânicos e inorgânicos.	Descarga no meio hídrico;	1. Poderá ser necessária uma etapa de microfiltração para evitar a colmatção excessiva das membranas; 2. Resulta um concentrado, cerca de 20 a 30% do volume tratado, com todos os iões
					Reutilização no processo produtivo;	

Tecnologia	Produto	Dose	Linha de Tratamento	Contaminantes removidos	Destino Final do Efluente	Desvantagens
						removidos, o qual deverá sofrer tratamento complementar.
Troca Iónica	Resinas específicas	-	Neutralização/ Troca Iónica	Dependente da resina utilizada, Radio, urânio, manganês, magnésio, arsénio, cádmio, crómio, sulfatos, cálcio, alumínio, entre outros;	Reutilização no processo produtivo; Descarga no meio hídrico;	1. A regeneração das resinas apresenta um custo elevado, pelo que será aconselhável preceder esta etapa de tratamento com uma neutralização do efluente, para tornar as resinas mais específicas.
SISTEMAS DE TRATAMENTO PASSIVOS						
Lagoas de Macrófitas	Fonte de carbono – algas (eventualmente)	10 kg de algas para remoção de 1 ton de sulfato	Leito de macrófitas	Remove metais pesados e outros iões;	Descarga no meio hídrico;	1. Poderá ser necessário adicionar uma fonte de carbono ao efluente, para fomentar o crescimento de bactérias sulfato-redutoras; 2. São necessárias grandes áreas e muitas vezes, plantas importadas; 3. Eficiente apenas em efluentes pouco carregados; 4. As plantas apresentam um período limitado de vida.
Barreiras Permeáveis	Cal (Ca(OH) ₂)	Cal: Suficiente para efectuar uma	Aplicação da barreira	Urânio , Manganês,	Descarga no meio hídrico;	1. Custos significativos na

Tecnologia	Produto	Dose	Linha de Tratamento	Contaminantes removidos	Destino Final do Efluente	Desvantagens
Reactivas	Fe ⁰	barreira entre a camada de resíduos e o solo		magnésio, tório, arsénio, cádmio, crómio, sulfatos, cálcio, alumínio, entre outros.		execução (no entanto, os custos de exploração permitem recuperar o primeiro investimento);
	Serradura	de 3-5 cm, de seguida misturar com uma camada de resíduos, cerca 10-20 cm;				1. Custos significativos na execução (no entanto, os custos de exploração permitem recuperar o primeiro investimento);
	Zeolitos					2. Por se tratar da aplicação de microrganismos, devem ser efectuados estudos quanto à sua adaptação ao efluente, sendo que alguma variação nas condições em que são aplicados poderá comprometer a eficiência do tratamento.
Barreiras Biológicas	Microrganismos dependentes dos contaminantes a remover (ex. bactérias redutoras de sulfato)	Dependente da extensão da barreira	Aplicação da barreira	Dependente do microrganismo utilizado, Radio, urânio, manganês, magnésio, arsénio, cádmio, crómio, sulfatos, cálcio, alumínio, entre outros	Descarga no meio hídrico;	
Imobilização	Calda de cimento; silicato de sódio; sulfato hidratado de cálcio; polímeros orgânicos (resinas epoxy ou acrílicas); polissulfureto de cálcio	Muito variável, em função dos contaminantes;	Injecção do líquido na massa de água;	Dependente do produto utilizado, Radio, urânio, manganês, magnésio, arsénio, cádmio, crómio, sulfatos, cálcio, alumínio, entre outros	Descarga no meio hídrico;	O objectivo é conter o contaminante, é essencialmente utilizado quando é praticada a lixiviação <i>in situ</i> .

7. CONCLUSÕES

Neste estudo, verifica-se que a tecnologia a aplicar ao efluente resultante da produção de urânio, quer numa fase de exploração do minério, quer na fase de produção do elemento comercial, assim como na recuperação de áreas mineiras abandonadas, depende muito das suas características.

As características do efluente são, por sua vez, muito variáveis, em função das características geológicas do local de exploração do minério e dos produtos utilizados nessa recolha e processo produtivo.

Deste modo, torna-se difícil apontar uma tecnologia específica no tratamento de um efluente que, há partida, poderá conter tantas variações.

No entanto, apresentaram-se e foi efectuada a análise crítica das tecnologias base de tratamento dos efluentes radioactivos, na sua maioria processos químicos, mas também com alguma componente biológica, que poderão ser aperfeiçoados/adaptados para cada caso concreto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carvalho, F.P., Madruga, M.J., Reis, M.C., Alves, J.G., Oliveira, J.M., Gouveia, J., Silva, L. (2004) Radioactive Survey in Former Uranium Mining Áreas in Portugal, Portugal. In: IAEA. *Environmental Contamination from Uranium Production Facilities and their Remediation, proceedings of an International Workshop*, Lisbon, 11-13 February 2004. pp. 29 – 40.
- Csövári, M., Benkovics, I., Berta, Zs., Éberfalvy, J., Csicsák, J., Lendvai, Zs, Mecsek, (2004). Treatment of liquid effluents from uranium mines and mills during and after operation, Pécs, Hungary. In: IAEA. *Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, Report of a co-ordinated research project 1996-2000*, Austria, October 2004.
- Devasia, P. e Natarajan, K.A. (2004). Biotechnology in the mining industry, Bacterial leaching. *Resonance Journal of Science and Education*, volume 9, n.º 8.
- Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM), *Estudo Director de Áreas de Minérios Radioactivos, 2.ª Fase, Texto Base* (2003)
- International Atomic Energy Agency (IAEA), *Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and Technological Option for Mitigation*, Technical Report Series n.º 419, Vienna, 2003
- International Atomic Energy Agency (IAEA), *Guidebook on environmental Impacts assessment for in situ leach mining projects*, IAEA-TecDoc 1428, Vienna, 2005
- International Atomic Energy Agency (IAEA), *Remediation of Sites with dispersed radioactive contamination*, Technical Report Series n.º 424, Vienna, 2004
- Jianguo, Z., Shouqing, C., Sun, R., Jing Q. (2004) Barium Chlorine precipitation-sludge recycle to treat acidic uranium industrial effluent, China. In: IAEA. *Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, Report of a co-ordinated research project 1996-2000*, Austria, October 2004.
- Jianguo, Z., Shouqing, C., R., Jing Q. (2004) Research on the removal of radium from uranium effluent by air-aeration hydrated manganese hydroxide adsorption, China. In: IAEA. *Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, Report of a co-ordinated research project 1996-2000*, Austria, October 2004.

Jianguo, Z., Shouqing, C., R., Jing Q, Song R. (2004) Study on the technology for the development of macroporous resin adsorption for high purification of uranium effluent, China. In: IAEA. *Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, Report of a co-ordinated research project 1996-2000*, Austria, October 2004.

Matos, A.P. e Burows, H., O Urânio, um elemento químico com futuro. Boletim Sociedade portuguesa de Química, n.º 81, Junho de 2001

Nero, J.M., Dias, J.M., Pereira, A.J., Neves, L.J., Torrinha, J.A. (2004) Environmental Evaluation and Remediation Methodologies of Abandoned Radioactive Mines in Portugal. In: IAEA. *Environmental Contamination from Uranium Production Facilities and their Remediation, proceedings of an International Workshop*, Lisbon, 11-13 February 2004. pp.145 - 158

Organisation for Economic Co-operation and Development, International Atomic Energy Agency, & OECD Nuclear Energy Agency. (2002). Environmental remediation of uranium production facilities: a joint report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency. Nuclear development. Paris: Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development

Pinnekamp, J., Friedrich, H., (2003) *Municipal Water and Waste Management. Membrane Technology for Wastewater Treatment*, 2nd edition, Institute of Environmental Engineering of the RWTH Aachen University and Ministry for Environment and Nature Conservation, Agriculture and Consumer Protection of the Federal State of North Rhine-Westphalia, Aachen

Ramachandhran, V., Prabhakar, S., Tewaki, P.K. (2004). Membrane Processes in Nuclear Industry; Acedido em 10 de Setembro de 2008, em <http://www.barc.ernet.in/webpages/letter/2004/200407-2.pdf>

Ring, R.J., Holden, P., McCulloch, J.K., Tapsell, G.J., Collier, D.E., Russel, R., Macnaughton, S., Marshall, K., Stimson, D. (2004) Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills during and after operation, Australia. In: IAEA. *Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, Report of a co-ordinated research project 1996-2000*, Austria, October 2004.

The Ux Consulting Company, LLC (2008), *UxC nuclear fuel prices indicators*. Acedido em 8 de Setembro de 2008, em: http://www.uxc.com/review/uxc_Prices.aspx

Yacubowicz, H., Yacubowicz, J (2005). *Nanofiltration – Properties and uses*, Koch Membrane Systems; Acedido em 8 de Setembro de 2008, em <http://www.kochmembrane.com/>